

Alexi Poikkimäki

KOBOLTTIRIKASTEEN LIUOTUS

Kemiantekniikan koulutusohjelma
2015

KOBOLTTIRIKASTEEN LIUOTUS

Poikkimäki, Aleksi

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Tammikuu 2015

Valvoja: Hannelius, Timo; Lehtori, SAMK

Ohjaaja: Laukkanen, Tuomo; Tutkimusinsinööri, DI, NNH

Sivumäärä: 51

Liitteitä: 11

Asiasanat: Liuotus, rikkidioksidi, kobolttioksidihydroksidi

TIIVISTELMÄ

Työn tarkoituksena oli selvittää kobolttirikasteen optimaaliset liuotusolosuhteet Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n prosessiin. Työssä tutkittiin kobolttirikasteen liuotusta rikkidioksidikaasun ja rikkihapon yhteisvaikutuksella. Laboratoriossa tehtiin rikasteen liuotuskokeita eri syöttöparametreilla optimaalisten olosuhteiden löytämiseksi.

Kobolttirikasteelle tulisi löytää taloudellinen liuotusprosessi. Työn keskeisenä tavoitteena oli löytää optimaaliset syöttöparametrit rikkidioksidikaasulle ja rikkihapolle. Samalla tutkittiin myös reaktioviivettä ja kiintoaineen ja lämpötilan vaikutusta reaktionopeuteen. Tavoitteena oli selvittää myös rikasteen liukenemisolosuhteet. Työssä tutkittiin myös vaihtoehtoista ns. pulppausliuosta.

Työn kokeellinen osuus tehtiin NNH:n tutkimuslaboratoriossa Harjavallassa. Työssä rikaste liuotettiin lasireaktorissa. Työssä tarkasteltiin reaktion etenemistä näköhavainnoin ja näytteitä ottamalla reaktion eri vaiheista tietyin aikavälein. Tutkimuslaboratorion henkilökunta analysoi näytteet.

Opinnäytetyössä saatujen tulosten perusteella optimaaliset syöttöparametrit olivat rikkidioksidille 0,11 g SO₂ / g kuiva rikaste ja rikkihapolle 0,7 g H₂SO₄ / g kuiva rikaste. Kokeita tehdessä huomattiin, että rikkihapon määrän tulisi olla loppusuodoksessa vähintään 20 g / L, jotta reaktio olisi käynyt loppuun. Reaktioviiveeksi saatiin tulosten perusteella 1 – 1,5 h reaktiolämpötilassa 80 °C. Parhaaksi pulppausliuokseksi osoittautui anolyytti, joka toisi säästöjä vesi ja rikkihappokustannuksissa huomattavasti. Tulosten perusteella suunniteltiin reaktoriliuotus osaksi liuottamon prosessia. Parhaaksi sijoituspaikaksi löydettiin toisen vaiheen atmosfäärireaktori.

LEACHING OF COBALT CONCENTRATE

Poikkimäki, Aleksi

Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

January 2015

Supervisor: Hannelius, Timo; Lecturer, SAMK

Supervisor: Laukkanen, Tuomo; Research Engineer, M. Sc. (Tech.), NNH

Number of pages: 51

Appendices: 11

Keywords: Leaching, sulphur dioxide, cobalt oxide hydroxide

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to study and design a cobalt concentrate leaching process in Norilsk Nickel Harjavalta production plant. In this study the cobalt concentrate was leached with combined effect of sulfur dioxide gas and sulfuric acid. The research was done in a laboratory, where the concentrate was leached with different feed parameters to find the best possible way to leach this concentrate. Purpose of this thesis was to find out optimum leaching parameters.

This thesis was done to find the most cost-effective leaching method. Optimum feed parameters to sulfur dioxide and sulfuric acid were found. In this study, also reaction time was studied. The effects of solid matter and temperature on the reaction time were studied. The goal was to find out proper dissolving conditions. Also an alternative pulping solution was studied.

The experimental part of this thesis was done in the research laboratory in NNH production plant. The cobalt concentrate was leached in a glass reactor. During the experiments the progress of the reaction was observed and studied by taking samples after specific time intervals. The samples were analyzed by the laboratory staff.

The results of the research indicated the optimum parameters of sulfur dioxide to be 0,11 g SO₂ / g dry concentrate and that of sulfuric acid 0,7 g H₂SO₄ / g dry concentrate. It was noticed that reaction needed at least 20 g / L of free sulfuric acid in the final solution to ensure the perfect leaching. Reaction time was found to be between 1 and 1.5 h at 80 °C reaction temperature. The results showed that the best pulping solution would be anolyte, because it would bring considerable savings concerning water and sulfuric acid costs and it wouldn't have to be heated. With these results the leaching of cobalt concentrate was planned as part of NNH- process. The best location in the process would be in the second stage atmosphere reactor.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	NORILSK NICKEL HARJAVALTA OY	7
2.1	Yleistä	7
2.2	Valmistusprosessi	8
3	TUOTTEET.....	10
4	KOBOLTTI (Co).....	11
4.1	Yleistä	11
4.2	Koboltin ominaisuudet.....	12
4.3	Koboltin käyttö	12
4.4	Kobolttirikaste.....	13
4.5	CoSO ₄ *7H ₂ O	13
5	RIKKIDIOKSIDI (SO ₂)	14
5.1	Ominaisuudet	14
5.2	Rikkidioksidin käyttö.....	15
5.3	Rikkidioksidin toksikologia	15
5.4	Rikkidioksidin ympäristövaikutukset	16
6	SO ₂ – LIUOTUS	16
6.1	Reaktioyhtälö	16
6.2	Mahdollisia sivureaktioita.....	17
6.3	Gibbsin energiat	18
7	LIUOTUSKOKEET	19
7.1	Yleistä	19
7.2	Koelaitteisto	19
7.3	Suojaimet	21
7.4	Syöttöarvot.....	21
7.5	Liuotuskoe 1.....	22
7.6	Liuotuskoe 2.....	24
7.7	Liuotuskoe 3.....	26
7.8	Liuotuskoe 4.....	27
7.9	Liuotuskoe 5.....	29
7.10	Liuotuskoe 6.....	30
7.11	Liuotuskoe 7.....	32
7.12	Liuotuskoe 8.....	33
7.13	Liuotuskoe 9.....	34

7.14	Liuotuskoe 10.....	36
7.15	Liuotuskoe 11.....	37
7.16	Liuotuskoe 12.....	39
8	LIUOTUSKOKEIDEN TULOKSET.....	41
8.1	Lämpötilan vaikutus reaktionopeuteen	41
8.2	Kiintoainepitoisuuden vaikutus reaktionopeuteen	41
8.3	Yhteenveto	42
9	PROSESSISUUNNITTELU	44
9.1	Prosessi	44
9.2	Rikasteen syöttölaitteisto	46
9.3	Reaktori.....	47
9.4	Reaktorikaasujen puhdistaminen	48
9.5	Liuoksen loppusijoitus	49
	LÄHTEET	50
	LIITTEET	
	LIITE 1 Kobolttirikasteen analyysit	
	LIITE 2 Liuotuskokeiden syöttöarvot	
	LIITE 3 Kosteusprosentteja alkusakkanäytteistä	
	LIITE 4 Kemikaalikulutukset	
	LIITE 5 ICP analyysit	
	LIITE 6 Liuotuskokeiden loppusakat ja saannot	
	LIITE 7 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona	
	LIITE 8 Rotametrin kalibrointitaulukko	
	LIITE 9 Liuotuskokeiden kemikaalien ominaiskulutukset	
	LIITE 10 Liuotuskokeiden optimaaliset syöttömäärät	
	LIITE 11 Laskuesimerkit	

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia kobolttirikasteen liuotusta rikkidioksidiliuotuksella Norilsk Nickel Harjavalta Oy:lle (NNH). Työ tehtiin Harjavallassa NNH:n konttorirakennuksessa sijaitsevassa tutkimuslaboratoriossa. Työssä selvitettiin kobolttirikasteen liuotusta, reaktoriyksikön suunnittelua ja liittämistä prosessiin. Reaktorissa liuotettavan raaka-aineen liuotusparametreja tutkittiin, jotta oikeat optimaaliset liuotusparametrit löytyisivät.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli optimoida liuotusparametrit kobolttirikasteen liuottamiseen rikkidioksidiliuotuksella laboratorio-olosuhteissa. Näiden tulosten perusteella suunniteltiin reaktoriliuotus ja liuoksen loppusijoittaminen prosessiin.

Liuotusparametrit tutkittiin kokeellisesti NNH:n tutkimuslaboratoriossa. Kokeet tehtiin lasireaktorissa. Työssä selvitettiin, kuinka paljon kobolttirikastetta, rikkidioksidia ja rikkihappoa tulisi syöttää reaktoriin, jotta saataisiin mahdollisimman hyvä lopputulos. Työssä selvitettiin liukenemisaika ja lämpötila. Tulokset analysoitiin NNH:n laboratoriossa. Tärkeimmät parametrit olivat rikkidioksidin syöttö, rikkihapon syöttö, liuotusaika ja lämpötila. Työtä varten oli varattu raaka-ainetta laboratorioon riittävästi kokeiden suorittamista varten.

Työssä selvitettiin rikkidioksidikaasun siirtoa tehtaalle, joko suoraa putkilinjaa pitkin kaasuna tai nestemäisenä kontissa, josta reaktoriin höyrystintä käyttäen. Selvitetiin myös minkälainen syöttölaitteisto tähän vaadittaisiin. Työssä selvitettiin myös reaktorin kaasujen pesun tarvetta.

2 NORILSK NICKEL HARJAVALTA OY

2.1 Yleistä

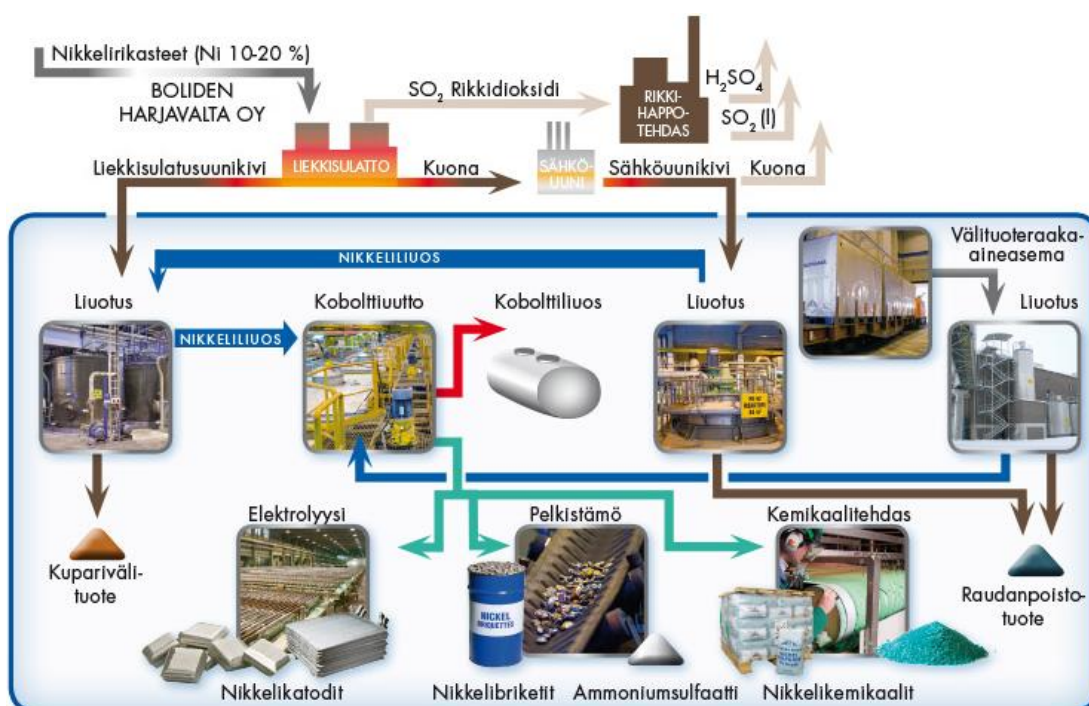
NNH on osa venäläistä MMC Norilsk Nickel – konsernia, joka on maailman suurin nikkelin tuottaja noin 20 % osuudella koko maailman nikkelin tuotannosta ja lisäksi se tuottaa noin puolet maailman palladiumista. MMC Norilsk Nickelin toimipisteitä sijaitsee ympäri maailmaa, joista mainittakoon päämaja Moskovassa, kaivos-, sulatto- ja jalostamatoiminta Kuola ja Polar division ja Harjavallan jalostamo. Emoyhtiön liikevaihto vuonna 2011 oli 14 miljardia Yhdysvaltain dollaria, josta NNH:n osuus oli noin 1 miljardi euroa. MMC Norilsk Nickel osti harjavallan tehtaan OMG:ltä vuonna 2007. NNH kuuluu suurimpiin nikkelijalostamoihin kapasiteetiltaan noin 66000 tonnia ja on maailman ykkönen nikkelikemikaalien tuotannossa. Harjavallan tehdas työllistää noin 270 työntekijää ja yhtiö työllistää koko Suurteollisuuspuiston alueelta yhteensä noin 500 henkilöä. Kuvassa 1 Norilsk Nickelin osastot ja Boliden sulatto numeroituna./1,2/



Kuva 1. NNH Suurteollisuuspuistossa, 1. Boliden sulatto, 2. Liuottamo, 3. Elektrolyysi, 4. Pelkistämö, 5. Kemikaalitehdas, 6. NNH:n konttori./15/

2.2 Valmistusprosessi

Tehdasalueella NNH rakentuu neljästä osastosta: liuottamo, pelkistämö, elektrolyysi ja kemikaalitehdas. Nikkelin jalostusketju esiintyy kuvassa 2. Pääraaka-aineina ovat nikkelikivet ja nikkelirikasteet. Raaka-aineet tulivat vuonna 2013 Etelä-Afrikasta 30 %, Suomesta 29 %, Brasiliasta 29 %, Australiasta 10 % ja muut rikasteet 2 % eri lähteistä./1,2/



Kuva 2. Nikkelin jalostusketju./4/

Liuottamo on NNH:n prosessiketjussa ensimmäinen osasto, jonka tuote: raakaliuos takaa muiden osastojen toimivuuden. Liuotus on prosessi, jossa ns. pyrometallurgiset kivet ja eri suolarikasteet liuotetaan rikkihapolla. Nikkelikivi jauhetaan kuulamyllyjä käyttäen veden seassa. Saatu kiviliuos ajetaan atmosfäärireaktoripiiriin, jossa liuotus rikkihapon ja hapen avulla alkaa. Atmosfääriliuotuksen jälkeen liukenematon nikkeli liuotetaan korkeassa paineessa ja lämpötilassa, jonka seurauksena nikkeli liukenee ja epäpuhtaudet kupari ja rauta saadaan saostettua pois prosessista. Raakaliuos pumpataan uuttoon epäpuhtauksien puhdistusta varten./3/

Uuttoprosessi toimii osana pelkistämöä. Uuton tarkoituksena on puhdistaa liuottamolta tuleva raakaliuos epäpuhtauksista, kuten koboltti. Raakaliuos pestään ke-

roseenilla, joka ehkäisee orgaanisten aineiden pääsyn uuttoprosessiin. Kobolttiutto toimii vastavirtaperiaatteella. Uuttovaiheessa raakaliuoksesta orgaaniseen liuokseen siirtyvät koboltti, kupari lyijy, sinkki ja rauta. Intermediaattiliuotuksen nikkelisulfaattiliuos puhdistetaan kalsiumuutossa, jossa kalsium, rauta, sinkki, kupari ja mangaani puhdistetaan liuoksesta. Liuospuhdistusten jälkeen raakaliuos johdetaan elektrolyysiin, kemikaalitehtaalle ja pelkistämöön jatkokäsiteltäviksi.

Pelkistämöllä valmistetaan pääasiassa nikkelibrikettiä. Puhdistetulle nikkeliliuokselle tehdään vetypelkistys panosajoina autoklaaveissa. Pelkistyksessä syntynyt nikkeli-pulveri laskeutetaan ja suodatetaan pois liuoksesta. Pulveri kuivataan ja siirretään siiloon. Briketointi tapahtuu koneellisesti, valmiit brikitit siirretään sintraukseen. Typpisintratut valmiit brikitit toimitetaan pakattuina asiakkaille. Nikkelipelkistyksestä syntyy ammoniumsulfaattiliuosta, joka kiteytetään ja kuivataan sivutuotteeksi ammoniumsulfaattisuolaksi.

Elektrolyysissä valmistetaan nikkelikatodeja elektrolyyttisesti. Valmistus tapahtuu Electrowinning-menetelmällä, jossa syötetään tasavirtaa lyijyanodien kautta elektrolyyttiin ja Ni-katodille. Ni-katodit ovat diafragmapussin sisällä, jonne nikkeliliuos eli ns. katolyyttiliuos syötetään. Ni-ionit pelkistyvät katodin pinnalle sähkövirran avulla. Katodien kasvuaika on noin 7 vrk, mutta se riippuu sähkövirrasta, virtahyötysuhteesta ja altaiden lukumäärästä. Leikkaamo leikkaa valmiit levyt, joko tuuman tai 2 tuuman katodeiksi tai halutun kokoisiksi paloiksi. Leikkaamalla tapahtuu myös pakkaus- ja lastaustyö.

Kemikaalitehtaalla valmistetaan epäorgaanisia suoloja. Osastolla on useita tuotantolinjoja, kuten sulfaatti-, hydroksidikarbonaatti ja hydroksidilinjat. Sulfaattilinjoilla valmistetaan STD(standardi) ja EN(Electroless Nickel)-laatuisia nikkelisulfaattikiteitä. Hydroksidikarbonaattilinjoilta tulevat kuiva-, pasta- ja granulituotteet. Sulfaattilinjalla toimii jatkuvatoiminen kiteytys. Sen jälkeen kiteet kuivataan, seulotaan, varastoidaan siiloihin ja pakataan. Hydroksidikarbonaattilinja on jatkuvatoiminen ja siellä nikkeli saostetaan liuoksesta soodalla. Saostettu sakka suodatetaan, pestään, kuivataan, varastoidaan siiloihin ja pakataan. Hydroksidilinjalla saostetaan hydroksidia lipeällä. Saostettu sakka suodatetaan, pestään, kuivataan, varastoidaan siiloon ja pakataan.

3 TUOTTEET

NNH:N tuotteet syntyvät eri osastoissa. Pelkistämö ja elektrolyysi tuottavat metallista nikkeliä. Pelkistämö tuottaa nikkelibrikettiä (kuva 3), jotka sisältävät 99,8 % Ni. Brikettiä käytetään ruostumattoman teräksen valmistuksessa. Brikettien tuotanto vastaa 58 % koko NNH:n tuottamasta nikkelistä. Elektrolyysi tuottaa puhtainta nikkeliä katodi muodossa (kuva 3), jotka sisältävät 99,9 % Ni. Katodeja saa tuuman ja 2 tuuman paloina. Katodeja voidaan käyttää pinnoitukseen ja seoksina metalleihin, kuten ruostumaton teräs. Katodit vastaavat 29 % koko NNH:n tuotannosta./4/



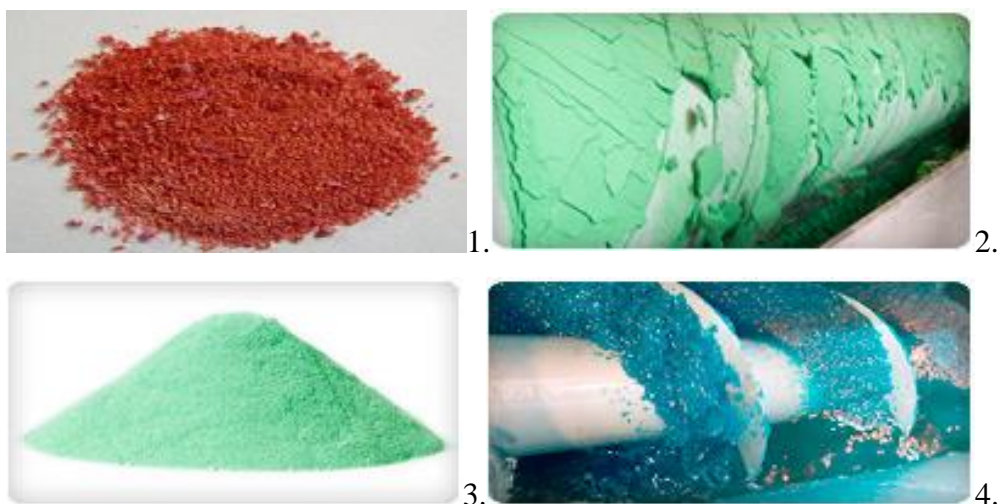
1.



2.

Kuva 3. Metalliset tuotteet: 1. Nikkelibriketit ja 2. nikkelikatodit./4/

Kemikaalitehtaan varsinaisia tuotteita ovat nikkelisulfaatti 22 % Ni, nikkelihydroksidi 40-50 % Ni ja nikkelihydroksidikarbonaatti 62 % Ni. Nikkelisulfaattia käytetään pinnoittamiseen ja sävyttämiseen. Nikkelihydroksidia käytetään akkuteollisuudessa. Nikkelihydroksidikarbonaattia käytetään korroosiosuojauksessa ja elektroniikka ja kemikaaliteollisuudessa. Sivutuotteena pelkistämöltä syntyy ammoniumsulfaattia, jota käytetään lannoiteraaka-aineena tai lannoitteena. Kemikaalitehtaan tuotteet ovat esitetty kuvassa 4. Kemikaalitehdas tuottaa NNH:n koko tuotannosta 13 %./4/



Kuva 4. Kemikaalitehtaan tuotteita: 1. Koboltisulfaattiheptahydraatti, 2. Nikkelihydrosidi, 3. Nikkelihydrosidikarbonaatti, 4. Nikkelisulfaatti./4/

Kobolttiutossa saadaan raakaliuoksesta uutettua pois koboltti ja lisäksi muita epäpuhtauksia. Kobolttiliuos olisi jo sellaisenaan myytäväksi kelpaava liuos. Koboltti puhdistetaan kobolttin puhdistusprosessissa ja kiteytetään lopulta kemikaalitehtaalla. Tuotteena saadaan kidevedellinen koboltisulfaattiheptahydraatti $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, jota käytetään lasin ja keramiikan värjäyksessä ja paristojen valmistuksessa. Sitä käytetään myös eläinten rehuminaalina, annostus pientä esim. 50 mg/ kg rehua/16/. Kobolttirikasteen liuotus lisätään prosessiin, jotta saataisiin mahdollisimman kobolttipitoinen raakaliuos kobolttiuttoon ja pystyttäisiin korvaamaan tiettyjä kobolttin raakainelähteitä. Tällä pystyttäisiin varmistamaan koboltisulfaatin jatkuva tuotanto raakaineen kannalta ja maksimoitaisiin tuotanto kobolttiheptahydraatin suhteen./4/

4 KOBOLTTI (Co)

4.1 Yleistä

Kobolttin löysi Georg Brandt vuonna 1735. Koboltti on harvinainen siirtymäalkuaine sillä sitä on maankuoressa vain 23 ppm. Koboltti esiintyy mineraalimuodossa kobolttihohteenä CoAsS , smaltiittina CoAs_3 ja erythriittina $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Koboltti esiintyy luonnossa yleensä nikkelin, hopean, lyijyn kuparin ja rautamalmin kanssa, sitä esiintyy myös meteoriiteissa/18/. Meteoriiteissa esiintyvät pitoisuudet ovat usein

satoja kertoja suuremmat kuin maankuoressa oleva pitoisuus. Tärkeät esiintymät sijaitsevat Zairessa, Marokossa, Kanadassa ja Suomessa Talvivaarassa. Tyynenmeren pohjassa epäillään olevan suuria esiintymiä. Koko maailman kobolttimäärän on arvioitu olevan 15000 Milj. tonnia, joista suurin osa nikkelpitoisessa malmissa./6,7,9,14/

4.2 Koboltin ominaisuudet

Koboltti, Co on alkuaine, jonka järjestysluku on 27, atomipaino on 58,93 g/mol, tiheys (20 °C) 8,7 g/cm³. Koboltin kiderakenne on heksagonaalinen. Koboltin sulamis- ja kiehumispiste ovat 1495 °C ja 2927 °C. Koboltti ei liukene veteen, mutta se liukenee laimeaan rikkihappoon ja vetykloorihappoon. Koboltti esiintyy hapetusluvuilla +2 ja +3. Koboltti on hauras ja kova metalli muistuttaen ulkonäöltään rautaa ja nikkelii./6,7,9/

4.3 Koboltin käyttö

Kobolttia käytetään magneettisten ominaisuuksien takia metallien seosaineena, kovuuden takia kovametalleissa ja timanttityökalujen timanttien kiinnitysaineena. Hyvän korroosiokestävyyden ja kovuuden takia kobolttia käytetään pinnoittamisessa. Tärkeitä käyttökohteita ovat ladattavat litiumioniakut ja katalyyttinä petrokemianteollisuudessa. Koboltin suoloja on käytetty vuosisatoja värjäämään posliinia, lasia, tiiliä ja emalia siniseksi. Kobolttia käytetään kloridien, sulfaattien, asetaattien tai nitraattien muodossa lisäravinteena eläimille. Kobolttiasetaattia käytetään katalyyttinä synteettisten kuitujen ja polymeerien valmistuksessa. Kobolttikarbonaattia käytetään rikinpoistokatalyyttien valmistukseen. Kobolttipulveria voidaan käyttää metalliteollisuudessa. Kobolttihydroksidia käytetään katalyytteinä ja maaleissa lisäaineena. Kobolttioksidia käytetään pigmentti ja paristosovelluksissa. Kobolttia esiintyy myös B-12 vitamiinissa, joka on välttämätöntä ihmiselle. Co-60 on keinotekoinen isotooppi, joka on radioaktiivinen ja sitä käytetään lääketieteessä. Koboltilla on 26 tunnettua isotooppia./6,7,21/

4.4 Koboltirikaste

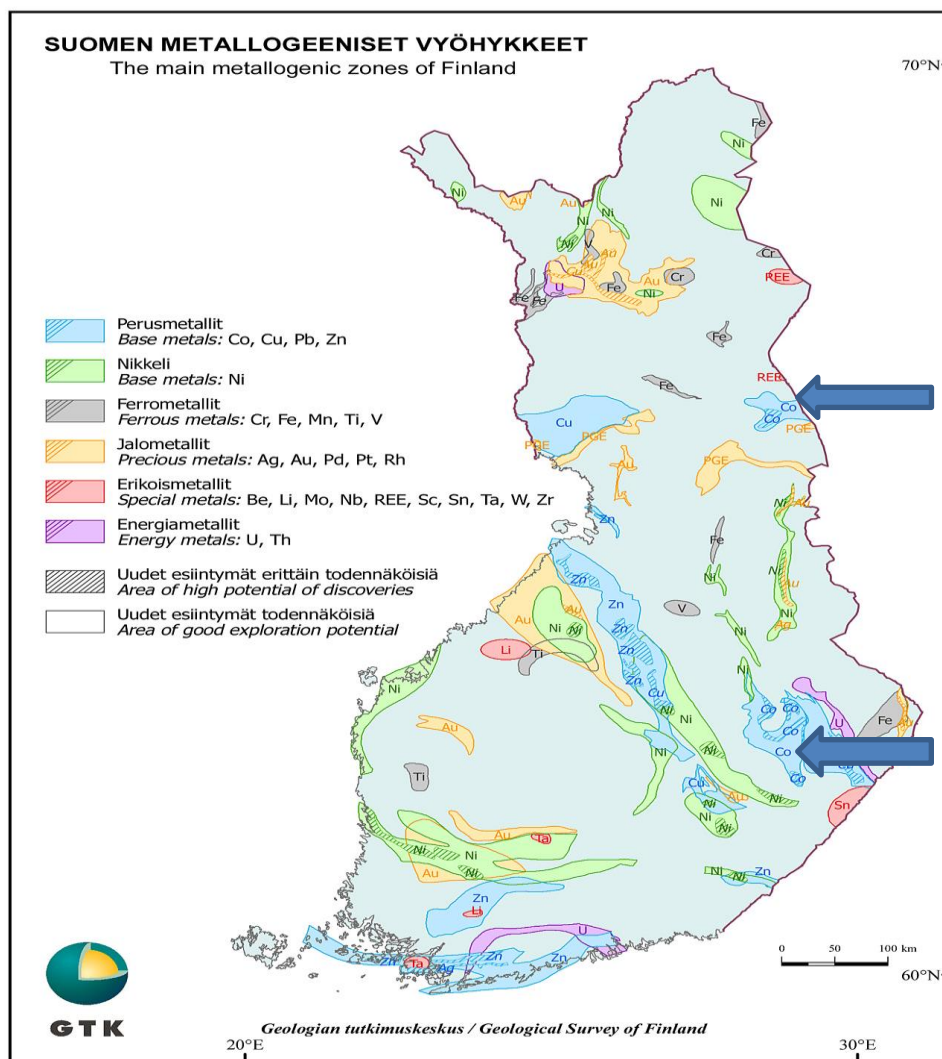
Koboltirikaste on rikaste, joka tuotetaan Kuolan niemimaalla Monchegorsk- kaupungissa MMC Norilsk Nickelin rikastamolla, josta se tuodaan Suomeen NNH:n käytettäväksi. Rikasteen valmistusprosessista on tehty patentti, /19,20/. Koboltti on rikasteessa pääasiassa muodossa kobolttioksidihydroksidi eli CoOOH . Venäjältä tulleista näytesertifikaateista laskettiin keskiarvot rikasteen koostumukselle, sekä minimi- että maksimiarvot. Näytteiden koostumus vaihteli suuresti, joten arvioitiin sen pääpiirteinen koostumus. Tulokset on esitetty taulukossa 1. Liitteessä 1 on esitetty rikasteen analyysit. Kuvassa 5 esitetään maantieteelliset paikat, joissa nykytiedon mukaan kobolttia esiintyy Suomessa.

Taulukko 1. Koboltirikasteen rakenne minimi, keskiarvo ja maksimi

	Co	H ₂ O	Fe	Ni	Pb	Cu	Mn	Zn
	%	%	%	%	%	%	%	%
Maksimi	53,47	63,60	5,08	2,96	0,10	0,11	0,06	0,00005
Keskiarvo	52,51	46,91	3,99	2,64	0,09	0,08	0,05	0,00005
Minimi	50,86	39,30	3,60	2,30	0,07	0,07	0,05	0,00005

4.5 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Koboltisulfaattiheptahydraatin atomimassa on 231,1 g/mol, tiheys 25 °C:ssa 2,03 g/cm³. Kidevesi hajoaa 41 °C:ssa. Sen sulamispiste on 98 °C ja se on kiteenä punainen. Liuoksena koboltisulfaatti on vaalean punaista, riippuen koboltin konsentraatiosta mitä suurempi, sitä tummemman punainen. Koboltisulfaattiheptahydraatti on syöpäsairauden vaaraa aiheuttava aine, joka on haitallista hengitettynä ja ihokosketus saattaa aiheuttaa herkistymistä. LD50 arvo suun kautta 582 mg/kg (lethal dose 50 % annoksen saaneista kuolee). Koboltisulfaattiheptahydraatin oletetaan olevan ihmisen lisääntymiselle vaarallinen aine. Koboltisulfaattiheptahydraatti on myrkyllinen suurina pitoisuuksina ja ympäristölle vaarallinen aine. Aine on erittäin vaarallista vesieliöille ioniaineenvaihdunnan kannalta. Aine on vaikeasti biologisesti hajoava, siksi jäte on hävitettävä polttamalla ongelmajätelaitoksella./11,21/



Kuva 5. Kobolttiesiintymät Suomessa./17/

5 RIKKIDIOKSIDI (SO₂)

5.1 Ominaisuudet

Rikkidioksidi on väritön kaasu. Rikkidioksidin atomimassa on 64,1 g/mol, tiheys nesteinä (-10 °C) 1,4 g/cm³. Sulamispiste on -73 °C ja kiehumispiste -10 °C. Rikkidioksidin höyrynpaine on 330 kPa 20 °C:ssa. Liukoisuus veteen 113 g/l ja lisäksi se liukenee orgaanisiin liuottimiin ja rikkihappoon. Kaasuna se on pistävänhajuinen ja hengitystä ärsyttävä. Rikkidioksidi on varastoituna paineenalaisena neste. Nestevuodosta muodostuva kaasu aiheuttaa sumua vuodon alueella. Vain 1 litra nestemäis-

tä rikkidioksidia muodostaa noin 500 litraa rikkidioksidikaasua ilmakehän paineessa. Rikkidioksidikaasu on ilmaa raskaampaa, siksi tukehtumisvaara on olemassa./8,10/

Rikkidioksidi on hyvin reaktiivinen eri aineiden kanssa. Veden kanssa rikkidioksidi muodostaa rikkihapoketta H_2SO_3 . Rikkidioksidi reagoi kiivaasti ammoniakin, alkalimetallien, amiinien, halogeenien ja peroksidien kanssa. Yhteydessä klooraatteihin muodostuu räjähdysherkkää kloorioksidia. Kosteaa rikkidioksidi reagoi useiden metallien kanssa, jolloin vapautuu vetykaasua. Nestemäisenä rikkidioksidi syövyttää muoveja ja kumeja./8,10/

5.2 Rikkidioksidin käyttö

Rikkidioksidia on käytetty esim. selluloosateollisuudessa valkaisussa ja sulfiittikeitohapon valmistuksessa. Rikkidioksidia käytetään myös sokeri- ja tärkkelysteollisuudessa. Rikkidioksidista voidaan valmistaa rikkihappoa hapettamalla se rikkitrioksidiksi ja imeyttämällä veteen, jolloin muodostuu rikkihappoa./8,10/

5.3 Rikkidioksidin toksikologia

Rikkidioksidi on myrkyllistä hengitettynä ja aiheuttaa voimakasta ihon syöpymistä ja vaurioittaa silmiä. Ihmiselle rikkidioksidi aiheuttaa limakalvojen ärsytystä ja vahinkoa. Rikkidioksidin hajukynnys on 1-3 ppm. Pitoisuus 5-10 ppm aiheuttaa keuhkoputkien ärsytystä, herkille tämä saattaa aiheuttaa keuhkoputkien kouristuksia. HTP (haitalliseksi tunnettu pitoisuus) raja-arvot 8 tunnin jatkuvalle altistumiselle (HTP8) on 1 ppm ja 15 minuutin jatkuvalle altistumiselle (HTP15) on 4 ppm. Pitoisuus 100 ppm aiheuttaa vaaraa hengelle 30 minuutin ajalla. Korkeat pitoisuudet, kuten 400-500 ppm ovat vaaraksi hengelle jo muutaman minuutin jälkeen. LD50 arvo rotille on 2520 ppm 1 tunnin aikana. Pitkäkestoiset altistumiset saattavat johtaa keuhkokuumeeseen ja pahimmassa tapauksessa se voi aiheuttaa keuhkopöhön, jonka oireina hengenahdistus, ihon sinertävyys eli hapenpuute pintaverisuonissa ja sydämen pysähtyminen. Lyhyen aikavälin altistuminen korkealle pitoisuudelle aiheuttaa hengitysvaikeuksia yleisesti. Oireita rikkidioksidin pitkäaikaisessa altistuksessa ovat maku-aistin katoaminen, ruokahalun menettäminen, punainen kieli ja silmien punoitus.

Nestemäinen rikkidioksidi aiheuttaa vakavia paleltumia iholle ja sarveiskalvon sumentumista silmässä. Nieltynä rikkidioksidi aiheuttaa pahoinvointia, vatsakipuja, oksentamista ja ripulia. Nieltä rikkidioksidi poistuu kehosta normaalia happamamman virtsan mukana./10/

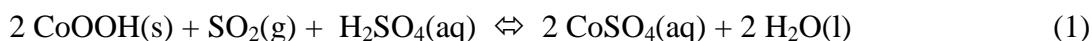
5.4 Rikkidioksidin ympäristövaikutukset

Rikkidioksidi hapettuu ilmassa rikkiatrioksidiksi ja ilman kosteuden kanssa muodostaa rikkihappoa. Paineisesta säiliöstä nestemäinen rikkidioksidi höyrystyy välittömästi varsinkin kesäaikana, jolloin lämpötila on korkeampi. Maaperään tunkeutunut rikkidioksidi voi kulkeutua pohjaveteen ja pitkällä aikavälillä nestemäinen rikkidioksidi tuhoaa maaperän kasvukerroksia. Se lisää maaperän happamuutta ja sulfaattien määrää vähentäen kalsiumpitoisuutta ja haittaa mikro-organismien toimintaa. Vedestä kaasumainen rikkidioksidi höyrystyy, mutta liuennut rikkidioksidi hapettuu rikkiatrioksidiksi ja edelleen rikkihapoksi./13/

6 SO₂ – LIUOTUS

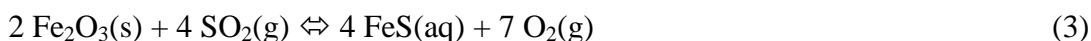
6.1 Reaktioyhtälö

Kun kobolttirikaste liuotetaan rikkidioksidin ja rikkihapon yhteisvaikutuksella, kobolttioksidihydroksidin koboltti pelkistyy +3- arvoisesta +2-arvoiseksi koboltiksi, rikkidioksidin vaikutuksesta ja tämä Co⁺² muodostaa rikkihapon kanssa kobolttisulfaattia Co⁺²SO₄⁻² ja vettä, kuten reaktioyhtälö (1) osoittaa. Rikasteen oletetaan olevan suurelta osin kobolttioksidihydroksidia. Rikaste saattaa sisältää esim. koboltti-hydroksidia.

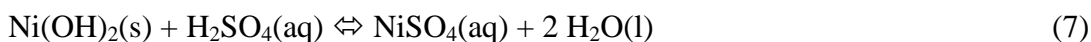
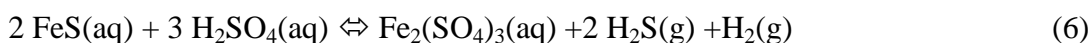
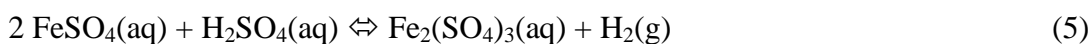
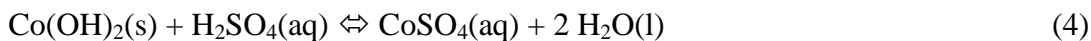


6.2 Mahdollisia sivureaktioita

Rikasteessa olevat ”epäpuhtaudet” voivat reagoida rikkidioksidin ja rikkihapon kanssa usealla eri tavalla. Esimerkiksi kobolttihiydroksidin liuotus rikkihapolla tuottaa kobolttisulfaattia, reaktioyhtälö (4). Rikkidioksidia voi kulua pelkistysreaktioihin (2) ja (3). Rikkihappoa voi kulua reaktioihin (4), (5), (6) ja (7). Oletuksena se, että em. reaktioissa on läsnä puhtaaksi laskettua rautaa tai nikkeliä epäpuhtautena 4 g/per yhtälö. Kun oletetaan, että rikaste sisältää rautaa vain muodossa FeOOH, reagoi se reaktioyhtälön (2) mukaisesti. Jokaisesta yhtälöstä on laskettu kulutus yllämainitulla periaatteella. Taulukosta 2 voidaan todeta, että yhteissyöttömäärällä 100 ml/min SO₂ ja 58 ml H₂SO₄, noin 100 g rikastetta saadaan liukenemaan täydellisesti.



Rikkihappoa voi kulua seuraaviin hapetusreaktioihin:



Taulukko 2. Rikkidioksidin ja rikkihapon kulutus olettamalla 25 %:n ylimäärä 100 grammalle kuiva-ainetta.

	Kulutus, ml/min	Kulutus, ml
	SO ₂	H ₂ SO ₄
Pääreaktio:		
CoOOH	71,3	30,6
Sivureaktiot:		
FeOOH	5,6	2,4
FeSO ₄		4,8
FeS		4,8
Fe ₂ O ₃	22,3	
Ni(OH) ₂		2,8
Co(OH) ₂		12,4
Yhteensä:	99,2	57,8
Ylimäärä sivureakti- ot:	27,9	27,2

6.3 Gibbsin energiat

Kemiallisen reaction spontaanisuutta kuvaa ns. Gibbsin vapaaenergia siten, että mitä pienempi (negatiivisempi) arvo on, sitä todennäköisempi on reaktio. Itse asiassa negatiivinen arvo merkitsee korkeaa tasapainovakion arvoa, jolloin reaktion saanto on myös korkea./12/

Reaktioyhtälöille laskettiin Gibbsin energian muutokset standarditilassa. Lasketut Gibbsin energioiden muutokset 25 °C lämpötilassa on esitetty taulukossa 3. Arvoina on käytetty ΔG_f^\ominus (25 °C, 1 atm) arvoja Fysikaalisen kemian taulukoita kirjasta/24/.

Taulukko 3. Gibbsin vapaaenergian arvot reaktioille.

Reaktioyhtälö	ΔG_f^\ominus kJ/mol
1	-306
2	-302
3	2284
4	-112
5	79
6	-51
7	-97

Taulukosta 3 nähdään, että reaktioista pääreaktio (1) on hyvin spontaani lämpötilassa 25 °C, kuten myös reaktio (2). Epätodennäköisimmät reaktiot ovat reaktiot (3) ja (5), joista voidaan olettaa, että niitä ei tapahdu spontaanisti lämpötilassa 25 °C. Reaktio (6) on myös spontaani. Reaktiot (4) ja (7) osoittavat, että hydroksidina olevat koboltti ja nikkeli liukenevat spontaanisti.

7 LIUOTUSKOKEET

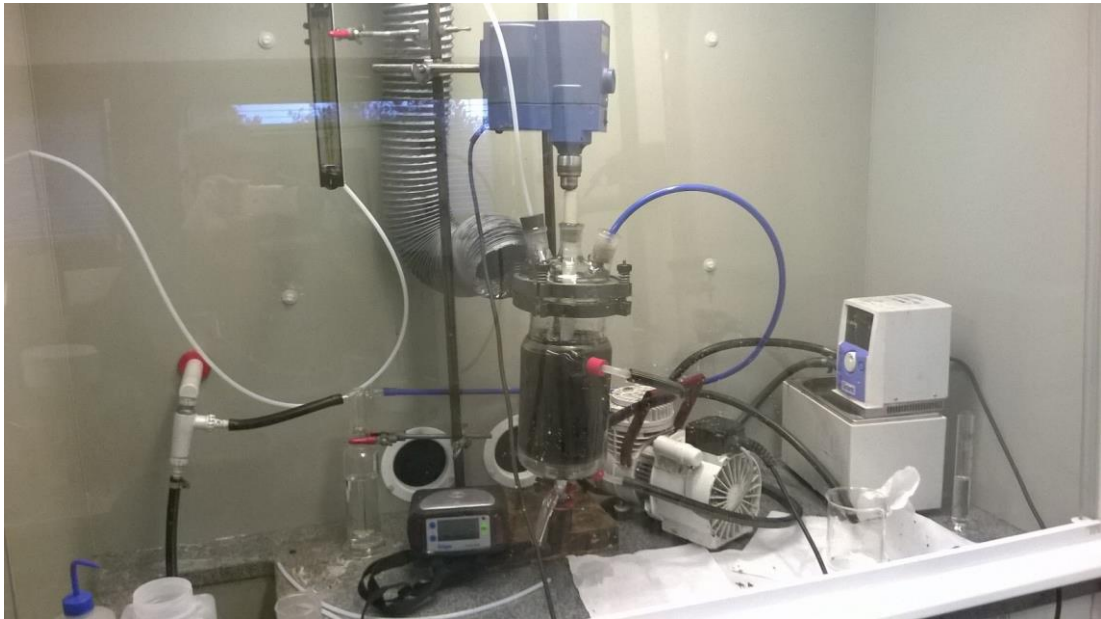
7.1 Yleistä

Liuotuskokeet tehtiin NNH:n laboratoriossa. Kokeissa yritettiin löytää oikeat liuotusparametrit rikasteen täydelliseen liukenemiseen. Parametreja olivat rikkidioksidin syöttömäärä, rikkihapon syöttömäärä, liuotusaika ja lämpötila. Tärkeää oli myös kerätä ylimäärä SO_2 -kaasu ja imeyttää se lipeään jatkotutkimusta varten. NNH:n laboratoriossa tehdyissä tutkimuksissa 100 g kuivaa rikastetta oli saatu liukenemaan parametreilla SO_2 -syöttö: 71 ml/min, H_2SO_4 : 31 ml, t: 80 °C ja aikana 3 h. Näiden parametrien perusteella kokeet aloitetaan käyttämällä huoneenlämmössä kyseisiä parametreja ja hieman alennettua rikasteen määrää.

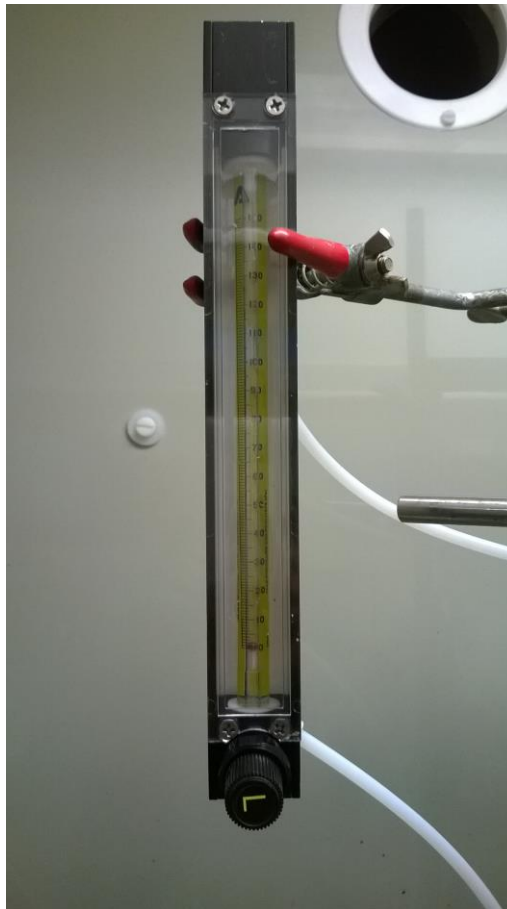
7.2 Koelaitteisto

Reaktorilaitteisto koottiin vetokaapin sisään turvallisuussyistä. Lasireaktori itsessään oli tilavuudeltaan 1 litra ja siinä oli ulkovaippa, joka mahdollisti vaippalämmityksen vesikierron avulla. Sekoitin oli tavallinen teflonpäällystetty laboratoriosekoitin. Reaktorin kansi oli kolmiaukkoinen, josta keskimmäisestä laitettiin sisään sekoitin ja sekoittimen ympärille asennettiin putki liuosinnan alapuolelle, jotta reaktori olisi kaasutiiviimpi. Reaktorin muista aukoista sisään tulivat rikkidioksidin syöttöputki, joka oli vedetty kumitulpan läpi, jotta tiiveys säilyisi. Rikkidioksidi syötettiin rotametrin (kuva 7) läpi reaktoriin. Rotametrina käytettiin rikkidioksidin kestävästä rotametria, jossa uimuri oli safiiria. Viimeiseen aukkoon laitettiin imuletku, jossa myös kumitulppa. Tämä imuletku imi ylimäärä rikkidioksidi kaasun pesupulloon. Imu ai-

kaansatiin veden avulla. Liuotuslaitteisto on esitetty kokonaisuudessaan kuvassa 6. Liitteessä 8 on esitetty rotametrin kalibrointitaulukko.



Kuva 6. Liuotuslaitteisto koottuna.



Kuva 7. Liuotuskokeissa käytetty rotametri.

7.3 Suojaimet

Suojainten käyttö kokeita tehdessä oli välttämätöntä ajatellen rikkidioksidikaasun vaarallisuutta, väkevää rikkihappoa ja NaOH-liuosta. Käytettävät suojaimet olivat turvakengät, työvaatteet, roiskesuoja ja tärkeimpänä turbo (raitisilmamaski, jossa moottoroitu ilmansuodatus ja syöttö maskin sisälle). Kaasupitoisuusmittarit olivat tärkeä apuväline kaasuvuotojen seurannassa ja turvallisuuden ylläpitämisessä. Näistä tärkeimmät olivat rikkidioksidimittari ja happimittari. Suojaimia käytettiin aina kun kaasupullo oli avattuna.

7.4 Syöttöarvot

Liuotuskokeet tehtiin kokeellisesti etenemällä edellisen tuloksilla seuraavaan kokeeseen. Taulukossa 4 esitetään liuotuskokeiden 1 – 12 syöttöarvot ja saanto rikasteesta liuokseen.

Taulukko 4. Liuotuskokeiden syöttöarvot ja saanto rikasteesta liuokseen

Ko e	Rikas- teen massa, märkä	Rikas- teen massa, kuiva	SO ₂	H ₂ S O ₄	Läm- pötila	SO ₂ syöttö- aika	Liuotus- aika	Liuos	Saan to
	g	g	ml/m in	ml	°C	min	min		%
1	118,7	69,1	71	31	25	180	180	Vesi	99,8
2	118,7	69,4	61	31	25	120	120	Vesi	83,5
3	118,7	70,3	65	25	25	120	120	Vesi	94,8
4	118,7	70,8	65	20	25	120	120	Vesi	60,9
5	118,7	68,3	61	25	25	30	120	Vesi	94,8
6	118,7	70,8	25	25	25	60	120	Vesi	67,2
7	257,8	146,5	90	54	60	60	120	Vesi	98,2
8	344	197,9	120	72	60	73	120	Vesi	98,8
9	503	289,3	150	110	70	73	120	Vesi	98,4
10	257,8	148,3	90	54	80	50	120	Vesi	99,9
11	344	199,3	120	72	80	60	120	NiSO ₄	99,1
12	258	147,3	90	27	80	60	120	Ano- lyytti	99,0

7.5 Liuotuskoe 1

Kokeen aluksi tehtiin rikasteelle kosteuden määrittäminen, josta saatiin kosteus 41,8 %. Reaktoriin syötettiin 118,7 g märkää rikastetta, joka kuivaksi laskettuna vastasi noin 70 g rikastetta, josta puolestaan oli noin 50 % kobolttia. Ionivaihdettua vettä lisättiin reaktoriin 1 litra, rikkidioksidin syöttö aloitettiin arvolla 71 ml/min, rikkihappoa lisättiin 31 ml, joka kaadettiin reaktoriin kertapanoksena. Koe kesti 3 tuntia. Koe tehtiin huoneenlämmössä eli noin 25 °C:ssa. Kaasunpesupulloon lisättiin 200 ml NaOH-liuosta kaikissa kokeissa. Koe eteni seuraavasti: Koe käynnistettiin lisäämällä rikaste ja vesi reaktoriin, sitten käynnistettiin sekoitus, kaasuvirtaus säädettiin, rikkihappo lisättiin reaktoriin, imu kaasunpesupullon kautta käynnistettiin, varmistettiin turvallisuus ja reaktorin tiiveys. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty liuotuskokeen lähtöparametrit.

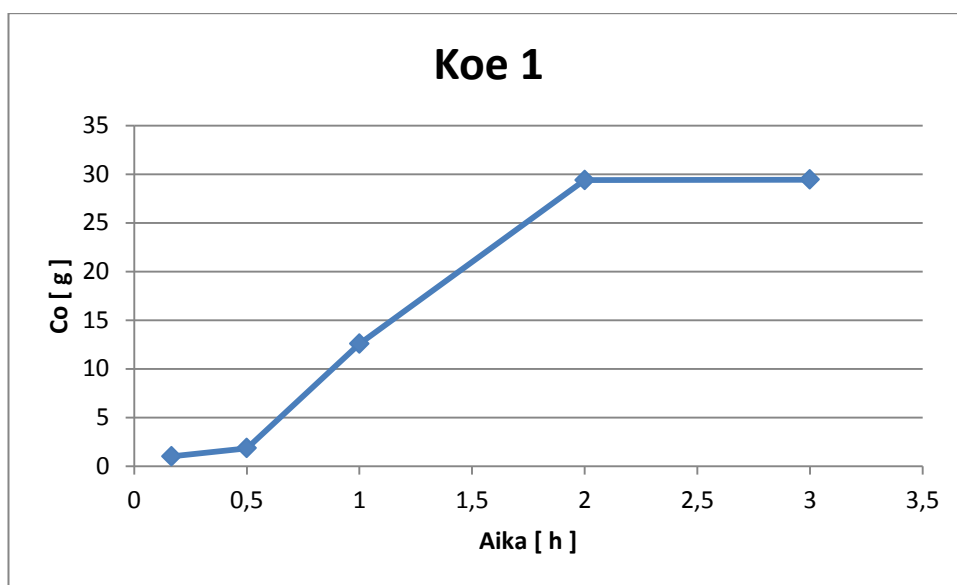
Näytteet otettiin ruiskun ja letkun avulla kokeen aikana seuraavasti: 10 min, 30 min, 1 h, 2 h ja 3 h kohdalla kokeen alkamisesta. Imuletku otettiin irti näytteenoton ajaksi ja laitettiin välittömästi takaisin näytteenoton jälkeen. Näytteet suodatettiin useaan kertaan suppilon ja suodatinpaperin avulla, jotta kiintoaine saatiin pois näyteliuoksesta, koska analysointilaitteeseen ICP:lle (Inductively coupled plasma, käytettiin liuoksen kemiallisen koostumuksen selvittämiseen) ei saanut syöttää kiintoainetta. Alkunäytteestä ja loppunäytteestä titrattiin rikkihapon määrä 0,1 M NaOH:lla. NaOH-liuos näyte titrattiin 0,5 M rikkihapolla NaOH-pitoisuuden selvittämiseksi.

Koetta jatkettiin 3 tunnin pisteeseen, jolloin kaasun syöttö katkaistiin ja linja puulattiin tyhjiällä. Reaktoriin jäänyt suodos suodatettiin imupulloon. Suodoksen määrä tarkistettiin ja sen jälkeen kaadettiin pulloon tarkasteltavaksi. Sakka, joka suodatuksessa saatiin, pestiin kuumalla vedellä, punnittiin ja kuivattiin. Kuiva sakka liuotettiin kuuningasvesiliuotuksella mikrossa ja liuokselle tehtiin ICP analyysi, josta saatiin loppusakka-analyysit.

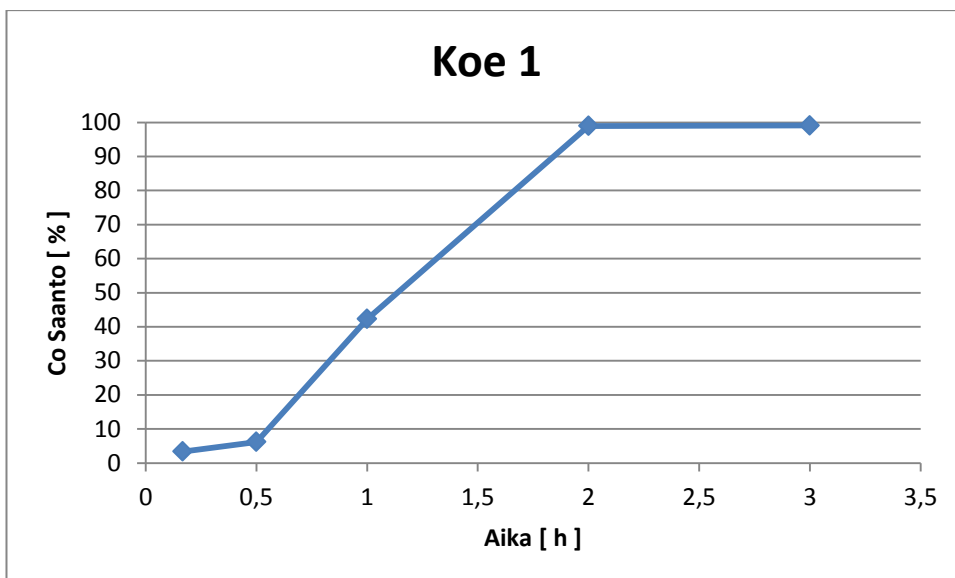
Kokeen aikana huomattiin, että noin 1,5 h jälkeen liuos alkoi kirkastua punaiseksi ja sakkaa ei näkynyt enää reaktorissa. Näytteenoton yhteydessä rikkidioksidimittari alkoi hälyttää 1,5 tunnin kohdalla, kun imuletku irrotettiin näytteenoton ajaksi. Näistä huomioista saatiin suuntaa reaktioon kuluvaan aikaan. Kokeen 1 perusteella rikkidi-

oksidia ja rikkihappoa oli ylimäärin, kuten samoin 3 tunnin aika oli enemmän kuin riittävä.

Taulukossa 3 esitetään tuloksia kokeesta 1. Kuvassa 8 esitetään reaktiossa liuenneen koboltin määrää ajan funktiona. Kuvassa 9 esitetään kobolttisaanto liuokseen ajan funktiona. Liitteessä 7 on esitetty taulukot, joissa esitetään koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona. Kuvasta 9 nähdään reaktion menneen loppuun viimeistään 2 tunnin kohdalla. Ensimmäisen kokeen tuloksista voitiin päätellä reaktioajan olevan alle 3 tuntia, rikkihapon määrän todettiin olevan liian suuri, rikkidioksidin syötön todettiin olevan todella paljon liian suuri, koska se muodosti pitkän reaktion aikana happoa liuokseen. Liuotuslämpötila oli kuitenkin yllättävä, koska rikaste saatiin liukenemaan huoneenlämmössä, joka oli 1 kokeen perimmäinen tarkoitus.



Kuva 8. Koboltin liuennut määrä ajan funktiona



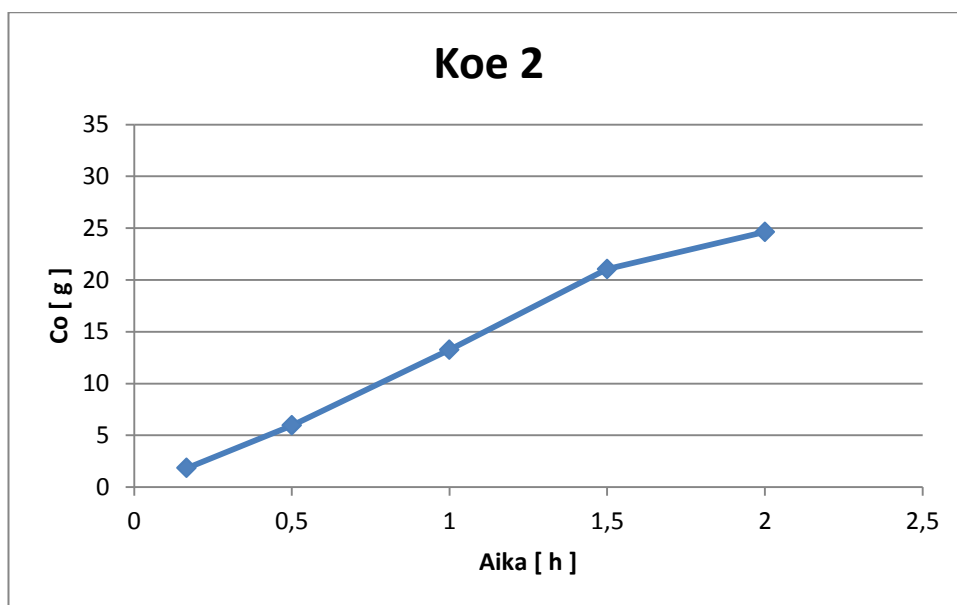
Kuva 9. Kobolttisaanto rikasteesta liuokseen ajanfunktiona

7.6 Liuotuskoe 2

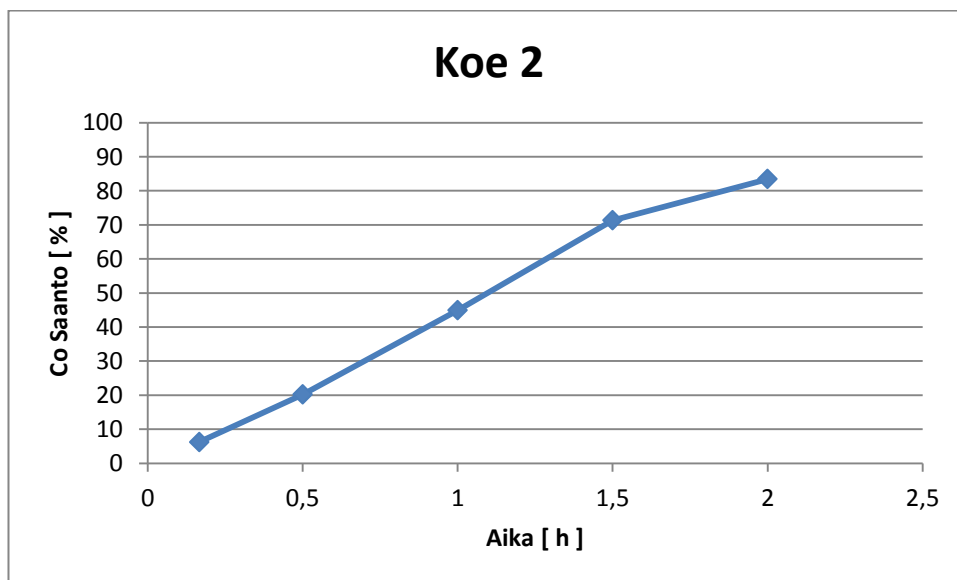
Koe 2 aloitettiin punnitsemalla 118,7 g märkää rikastetta, josta määritettiin kosteus 41,5 %. Kuivaksi laskettuna rikastetta oli noin 70 g, josta koboltin osuus 50 %. Koe toistettiin samoin kuin 1. Koe, mutta kokeen aika oli 2 tuntia. Rikkidioksidin syöttömäärää pienennettiin arvoon 61 ml/min. Rikkihapon määrä pidettiin vakiona arvolla 31 ml. Kokeessa 2 käytettiin hyväksi tietoa ensimmäisen kokeen tuloksista. Reaktorin ajoaika muutettiin 2 tuntiin, koska tuloksista voitiin nähdä selvästi reaktion loppuneen noin 2 tunnin aikana, jopa aikaisemmin. Reaktoriin lisättiin ionivaihdettua vettä 1 litra. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty liuotuskokeen lähtöparametrit.

Näytteenotto erosi 1. kokeesta seuraavasti; näytteitä otettiin ajanhetkillä 10 min, 30 min, 1 h, 1,5 h ja 2 h. Näytteille tehtiin sama käsittely kuin kokeessa 1. Kokeen aikana huomattiin rikkidioksidin liuoksesta läpi tuleminen noin 1 h 40 min kohdalla. Liuoksen kirkastuminen huomattiin myös samaan aikaan. Kuvassa 10 esitetään reaktiossa liuenneen koboltin määrää ajan funktiona. Kuvassa 11 esitetään kobolttisaanto liuokseen ajanfunktiona. Liitteessä 7 on esitetty taulukot, joissa esitetään koboltin liuenut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona.

Kokeen 2 ”epäonnistuminen” antoi tietoa sekoituksen tehottomuudesta, koska muutama kokkare jäi reaktorin pohjalle liuotuksen päätyttyä. Korroosiosyistä voitiin käyttää kuitenkin vain teflon päällysteistä sekoitinta, jossa oli hyvin pyöreät lavat. Kokeessa 2 rikkihappoa oli ylimäärin, koska liuoksen loppuhappo jäi tasolle 40 g/L. Rikkidioksidin määrä oli hieman alhainen, mutta liuotusaika oli hyvä, koska noin 1,5 tunnin kohdalla liuoksen huomattiin kirkastuvan.



Kuva 10. Koboltin liuennut määrä ajan funktiona

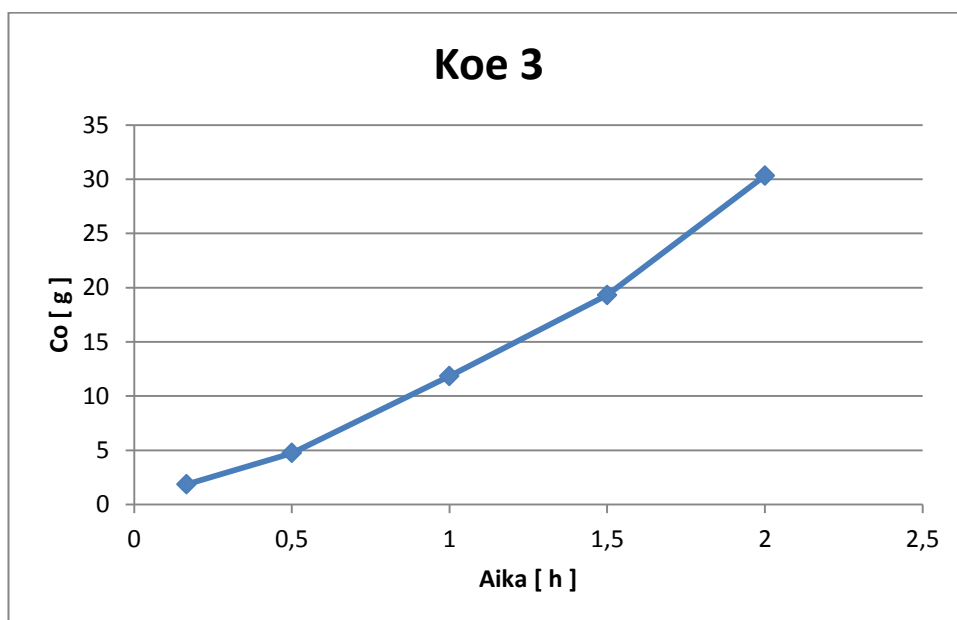


Kuva 11. Kobolttisaanto rikasteesta liuokseen ajanfunktiona

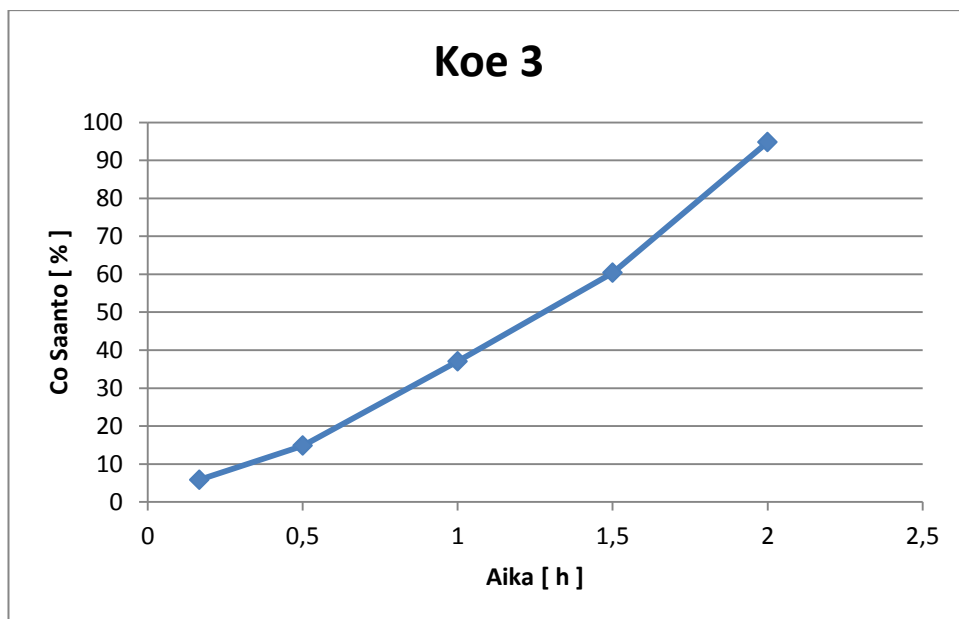
7.7 Liuotuskoe 3

Koe 3 aloitettiin punnitsemalla 118,7 g rikastetta, jonka kosteus oli 40,8 % eli kuivaksi laskettuna rikastetta oli noin 70 g, josta puolet kobolttia. Rikkidioksidin syöttömäärä muutettiin arvoon 65 ml/min ja rikkihapon määrä muutettiin arvoon 25 ml. Reaktoriin lisättiin ionivaihdettua vettä 1 litra. Koe toistettiin muuten täysin samoin, kuin aiempi koe 2. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty liuotuskokeen lähtöparametrit.

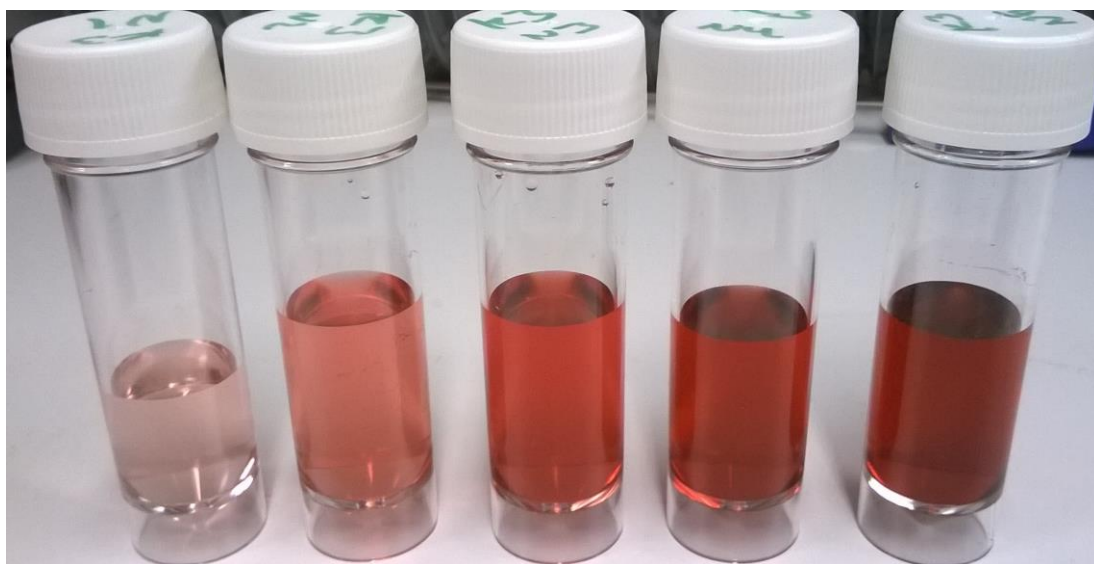
Kuvassa 12 esitetään reaktiossa liuenneen koboltin määrää ajan funktiona. Kuvassa 13 esitetään kobolttisaanto liuokseen ajanfunktiona. Liitteessä 7 on esitetty taulukot, joissa esitetään koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona. Koe 3 oli menestys optimaalisten liuotusparametrien kannalta. Kuvassa 14 ovat suodatetut näytteet, joista voidaan nähdä värimuutos reaktion edetessä. Rikkidioksidia käytettiin yli puolet vähemmän kuin 1. kokeessa. Rikkihapon määrä saatiin optimoitua tarpeeksi alas, jotta reaktio käy loppuun. Reaktioaika 2 h riitti jälleen reaktiolle.



Kuva 12. Koboltin liuennut määrä ajan funktiona



Kuva 13. Kobolttisaanto rikasteesta liuokseen ajanfunktiona



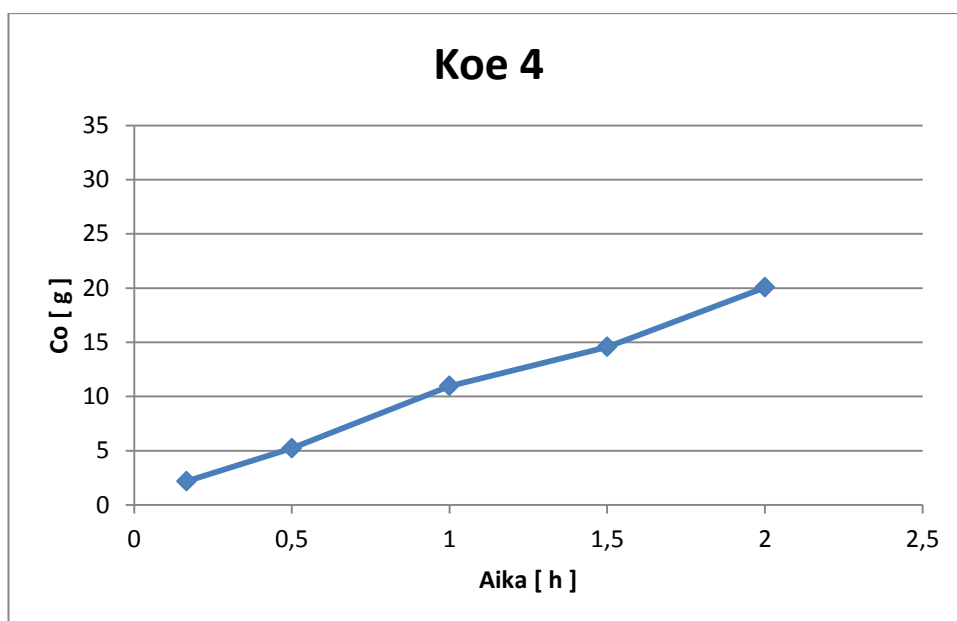
Kuva 14. Kokeen 3 suodatetut näytteet järjestyksessä vasemmalta oikealle 10 min, 30 min, 1 h, 1,5 h ja 2 h. Liuotuksen edetessä ja pitoisuuden kasvaessa väri muuttuu tummemman punaiseksi.

7.8 Liuotuskoe 4

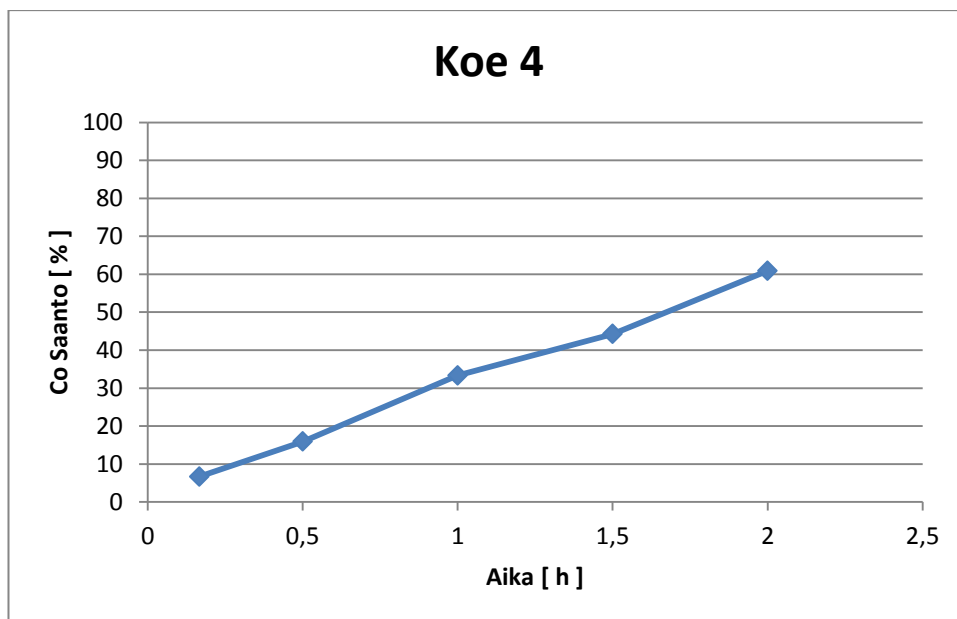
Koe 4 toistettiin samoin kuin koe 3, muuttuvia arvoja olivat: kosteus 40,36 %, rikki-dioksidin määrä 65 ml/min ja rikkihapon määrä 20 ml. Reaktoriin lisättiin ionivaihdettua vettä 1 litra. Kuvassa 15 esitetään reaktiossa liuenneen koboltin määrää ajan funktiona. Kuvassa 16 esitetään kobolttisaanto liuokseen ajanfunktiona. Liitteissä 2

ja 3 on esitetty liuotuskokeen lähtöparametrit. Liitteessä 7 on esitetty taulukot, joissa esitetään koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona.

Kokeen 4 huono saanto liuokseen oletettiin johtuvan liian vähäisestä rikkihapon määrästä reaktion alussa, täten reaktio ei käynnistynyt tarpeeksi voimakkaasti. Myös sekoituksen tehottomuus saattoi vaikuttaa, koska reaktorin pohjalle jäi jälleen isoja kookareita rikastetta. Kokeen 4 aikana vetokaapin häiriö aiheutti rikkidioksidikaasun vuotoa vetokaapista laboratoriotilaan. Asiasta tehtiin poikkeamaraportti ja asia käsiteltiin asianmukaisesti. Tehtiin korjaavat toimenpiteet ennen seuraavan kokeen suoritusta. Kohdennettu imuputki asennettiin ja kaapin muut imuaukot peitettiin.



Kuva 15. Koboltin liuennut määrä ajan funktiona

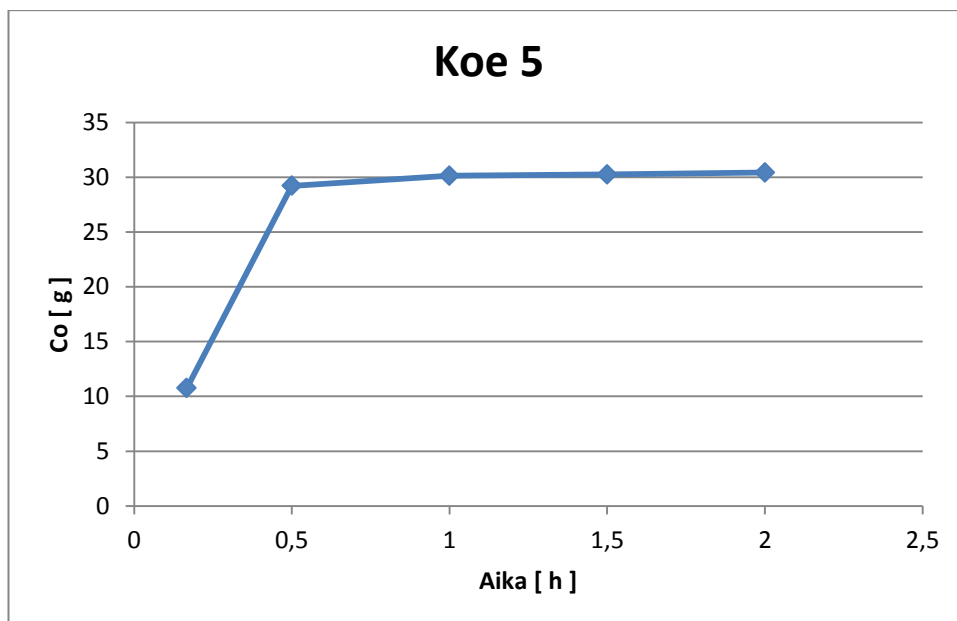


Kuva 16. Kobolttisaanto rikasteesta liuokseen ajanfunktiona

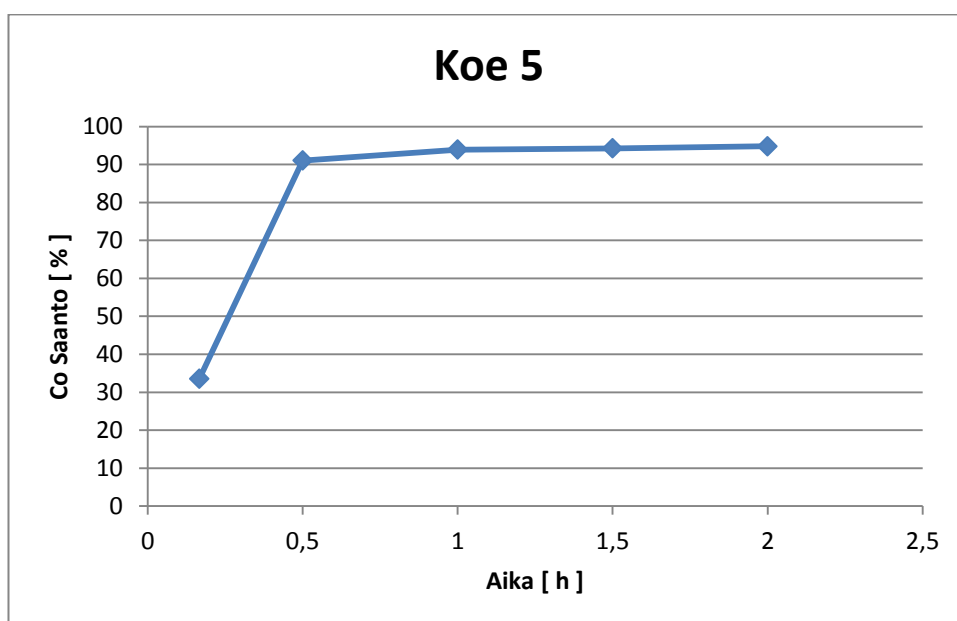
7.9 Liuotuskoe 5

Koe 5 toistettiin samoin kuin aiempi koe 4, muuttuvia arvoja olivat: kosteus 42,48 %, rikkidioksidin syöttö 61 ml/min, rikkihapon syöttö 25 ml. Reaktoriin lisättiin ionivaihdettua vettä 1 litra. Rikkidioksidin syöttö katkaistiin noin 30 min kohdalla kokeen alkamisesta, kun huomattiin, että se meni voimakkaasti läpi reagoimatta ja huomattiin, että liuos muuttui punaiseksi 30 min kohdalla. Kuvassa 17 esitetään reaktiossa liuenneen koboltin määrää ajan funktiona. Kuvassa 18 esitetään kobolttisaanto liuokseen ajanfunktiona. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty liuotuskokeen lähtöparametrit. Liitteessä 7 on esitetty taulukot, joissa esitetään koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona.

Koe 5 oli menestys rikkidioksidin suhteen, sitä kului vain noin 15 % siitä mitä kokeessa 1, mutta rikasteen epätasalaatuisuus saattoi vaikuttaa hyvään tulokseen. Tämä koe antoi olettaa, että rikasteessa oli tällä kertaa mukana enemmän kobolttihiydroksidia, joka liukenee pelkästään happoon muodostaen kobolttisulfaattia. Rikkihapon määrä oli noston jälkeen taas optimaalinen kokeeseen 4 verrattuna.



Kuva 17. Koboltin liuennut määrä ajan funktiona



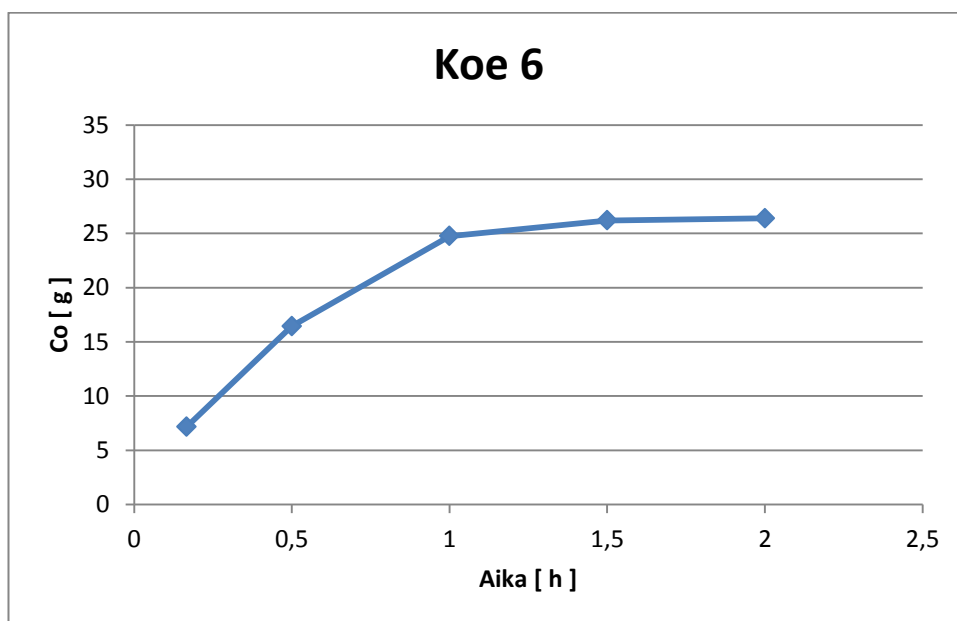
Kuva 18. Koboltisaanto rikasteesta liuokseen ajan funktiona

7.10 Liuotuskoe 6

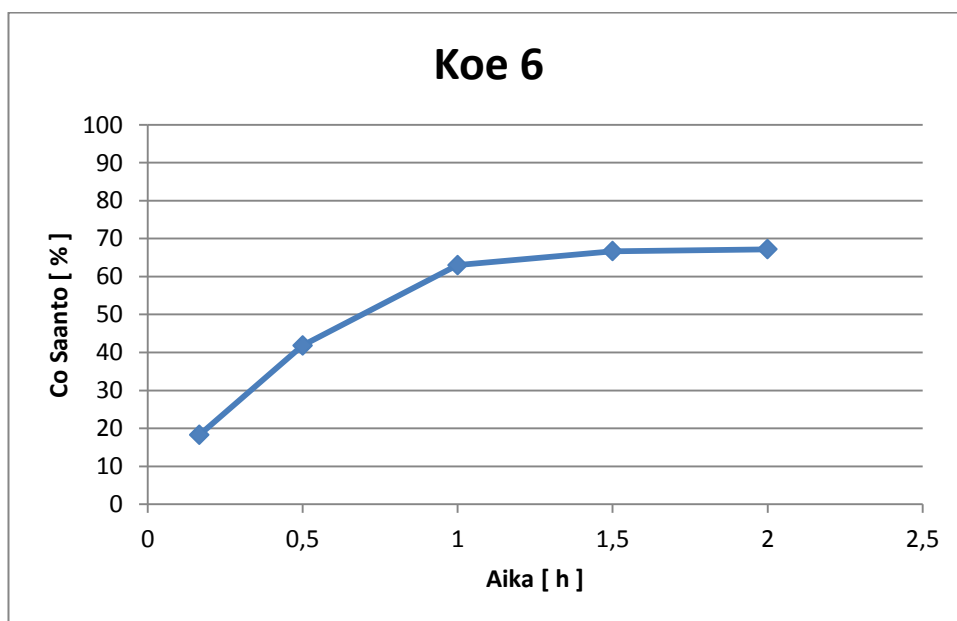
Koe 6 toistettiin samoin kuin koe 5, muuttuvia arvoja olivat: kosteus 42,47 %, rikkidioksidin syöttömäärä 25 ml/min ja rikkihapon syöttömäärä 25 ml. Reaktoriin lisättiin ionivaihdettua vettä 1 litra. Rikkidioksidin syöttö katkaistiin noin 1 tunnin kohdalla, koska se tuli voimakkaasti ulos liuoksesta reagoimatta. Kuvassa 19 esitetään reaktiossa liuenneen koboltin määrää ajan funktiona. Kuvassa 20 esitetään kobolt-

tisaanto liuokseen ajanfunktiona. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty liuotuskokeen lähtöparametrit. Liitteessä 7 on esitetty taulukot, joissa esitetään koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona.

Kokeen 6 ”epäonnistumisen” oletettiin johtuvan liian vähäisestä rikkidioksidin määrästä. Vaikka määränä rikkidioksidia oli noin sama kuin kokeessa 5, niin siltikin reaktio jäi kesken. Tämä saattoi johtua rikasteen koostumuksesta, joten oletettiin, että kokeessa 6 sekoitus oli tehoton, joten rikaste ei hajonnut vaan jäi kokkareiksi.



Kuva 19. Koboltin liuennut määrä ajan funktiona

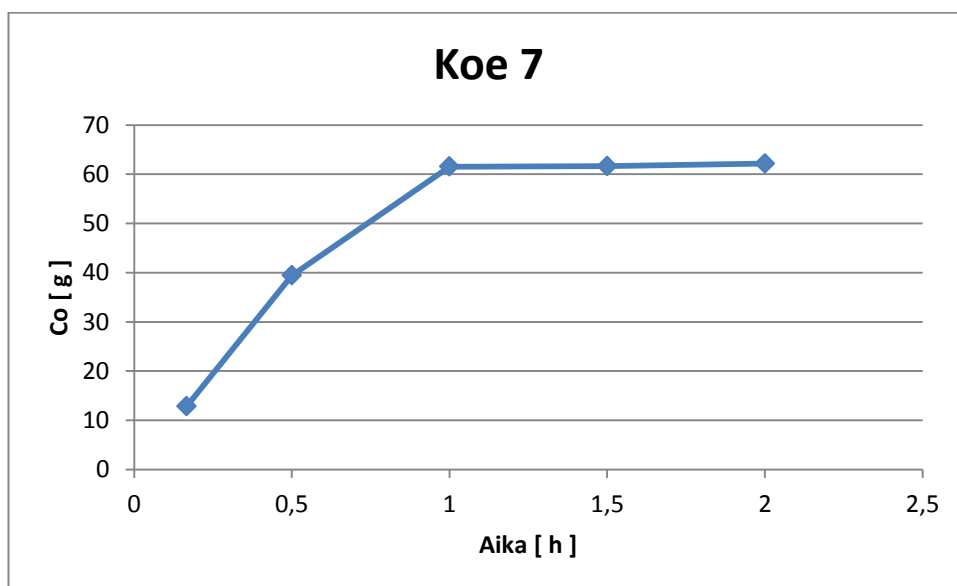


Kuva 20. Kobolttisaanto rikasteesta liuokseen ajan funktiona

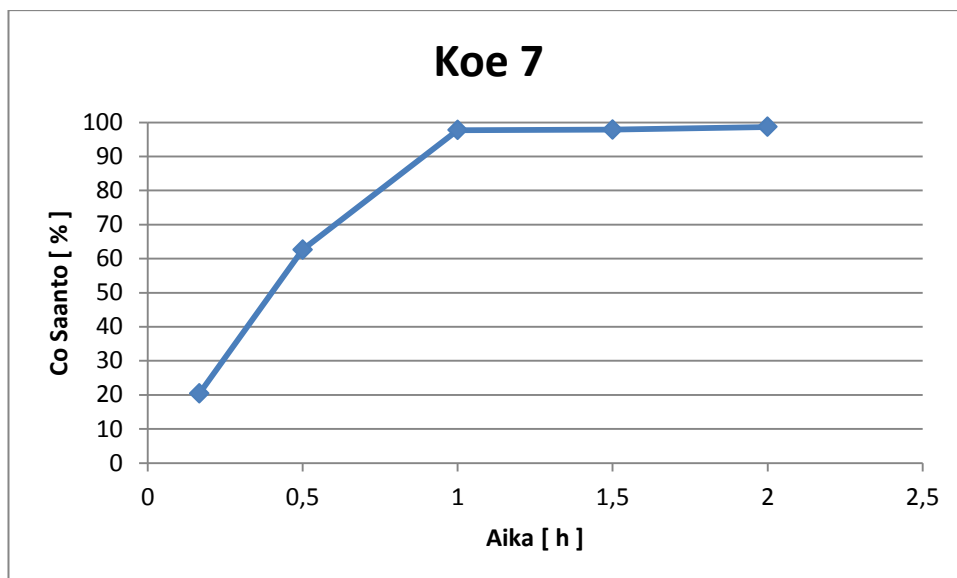
7.11 Liuotuskoe 7

Kokeiden 3 ja 5 tuloksista voitiin todeta, että rikkidioksidin syötön piti olla maksimissaan 61 ml/min ja minimissään 25 ml/min. Reaktoriin lisättiin ionivaihdettua vettä 1 litra. Kokeen 7 kiintoainepitoisuutta nostettiin 150 g:aan kuivaa rikastetta ja täten syöttöarvoja nostettiin samassa suhteessa. Rikasteen mitattu kosteus oli 43,19 %. Rikastetta punnittiin reaktoriin 257,8 g. Kemikaalien syötöt oli laskettu suhteilla aikaisemmista onnistuneista kokeista. Rikkidioksidille laskettiin arvo 90 ml/min ja rikkihapolle arvo 54 ml. Reaktio aikana käytettiin 2 tuntia, jossa rikaste varmasti liukenisi. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty liuotuskokeen lähtöparametrit.

Koe 7 todettiin onnistuneeksi, koska kaikki rikaste oli liuennut kokeen päätyttyä. Rikkidioksidin syöttö katkaistiin 1 h kohdalla. Kuvassa 21 esitetään liuenneen koboltin määrä grammoina ja kuvassa 22 esitetään koboltisaanto liuokseen ajanfunktiona. Liitteessä 7 on esitetty taulukot, joissa esitetään koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja koboltisaanto ajan funktiona. Kuvasta 22 voidaan todeta reagoimisen loppuneen tunnin kohdalla, koska ~100 % saanto saavutettiin ajanhetkellä 1 h.



Kuva 21. Liuenneen koboltin määrä ajan funktiona

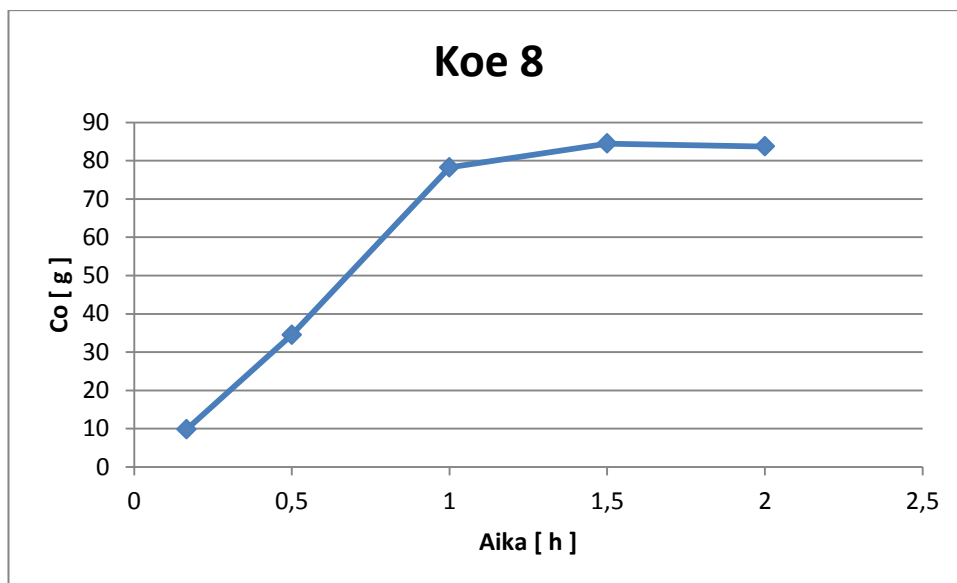


Kuva 22. Kobolttisaanto rikasteesta liuokseen ajan funktiona

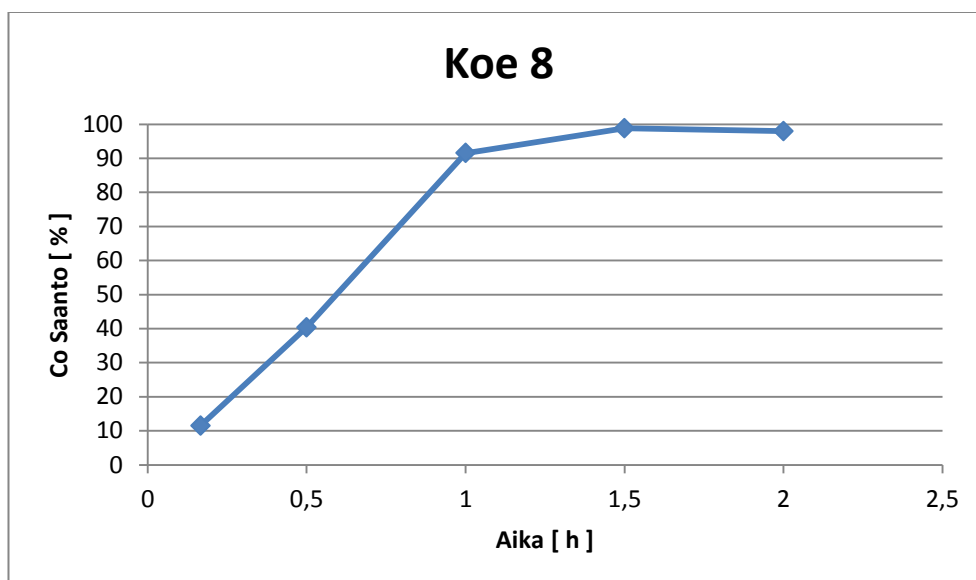
7.12 Liuotuskoe 8

Kokeen 8 rikastemäärää nostettiin arvoon 200 g kuivaa rikastetta. Rikasteen kosteudeksi mitattiin 42,48 %. Sitä punnittiin reaktoriin 344 g. ja rikkidioksidin syöttömäärä nostettiin ja arvoksi saatiin 120 ml/min. Rikkihapon määrä nostettiin 72 ml. Reaktoriin lisättiin ionivaihdettua vettä 1 litra. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty liuotuskokeen lähtöparametrit.

Koe 8 todettiin onnistuneeksi koska kaikki rikaste oli liuennut kokeen päättyttyä. Rikkidioksidin syöttö katkaistiin noin 1 h 15 min kohdalla. Kuvassa 23 esitetään liuenneen koboltin määrä grammoina ja kuvassa 24 esitetään kobolttisaanto liuokseen ajan funktiona. Liitteessä 7 on esitetty koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona. Kokeen 8 täydellinen saanto saavutettiin 1 tunnin ja 1,5 tunnin välissä.



Kuva 23. Liuenneen koboltin määrä ajan funktiona

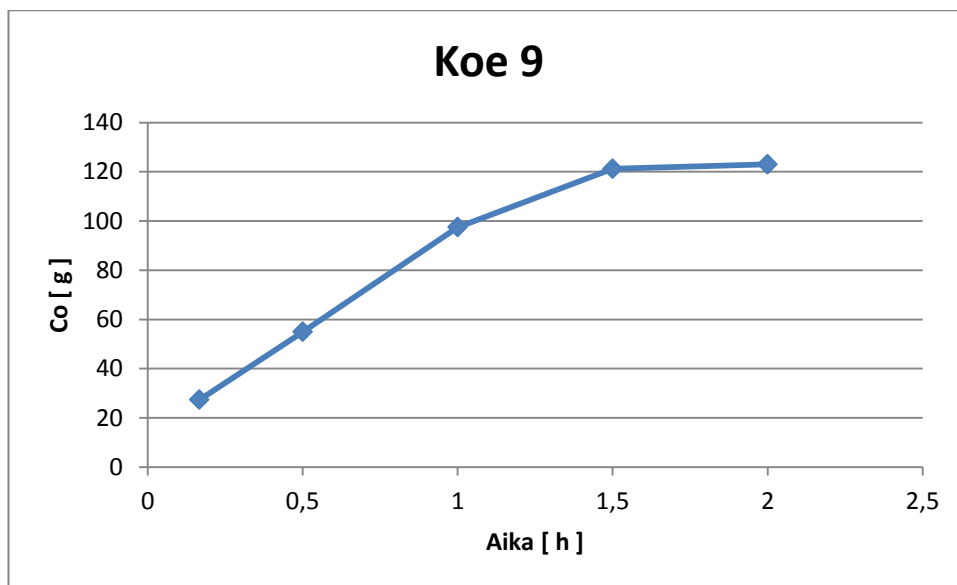


Kuva 24. Kobolttisaanto rikasteesta liuokseen ajan funktiona

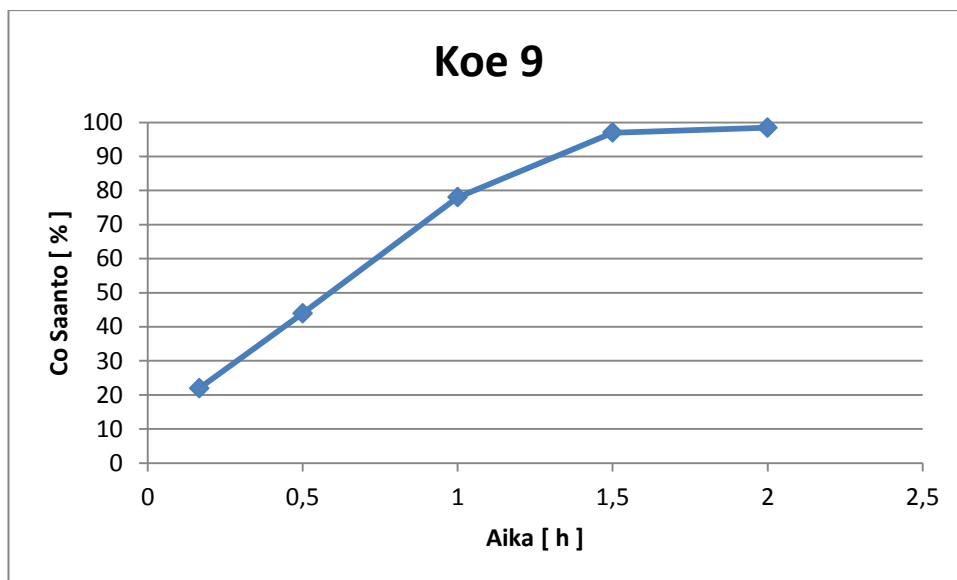
7.13 Liuotuskoe 9

Kokeen 9 rikastemäärä maksimoitiin 300 g kuivaa rikastetta. Rikasteen kosteudeksi määritettiin 42,48 % Rikastetta punnittiin noin 503 g reaktoriin. Rikkidioksidin syöttöarvona oli 150 ml/min. Rikkihapon syöttöarvona oli 107 ml. Reaktoriin lisättiin ionivaihdettua vettä 1 litra. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty liuotuskokeen lähtöparametrit.

Koe 9 todettiin onnistuneeksi, koska melkein kaikki rikaste liukeni kokeen aikana. Rikkidioksidin syöttö katkaistiin noin 1 h 15 min kohdalla. Kokeesta 9 jäi loppusakka, jossa koboltin osuudeksi jäi vain 15,7 %. Kuvassa 25 esitetään liuenneen koboltin määrä grammoina ja kuvassa 26 esitetään kobolttisaanto liuokseen ajan funktiona. Liitteessä 7 on esitetty koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona.



Kuva 25. Liuenneen koboltin määrä ajan funktiona

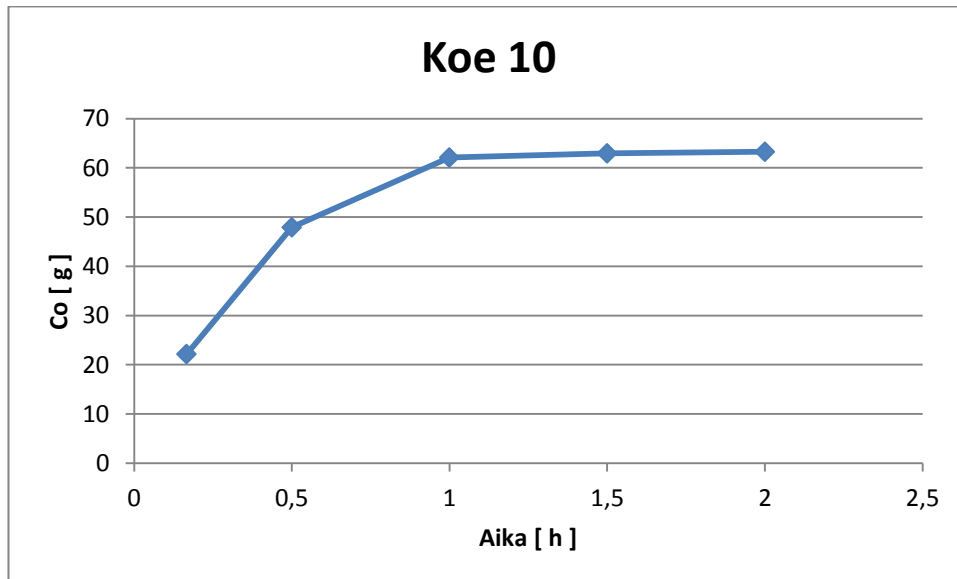


Kuva 26. Kobolttisaanto rikasteesta liuokseen ajan funktiona

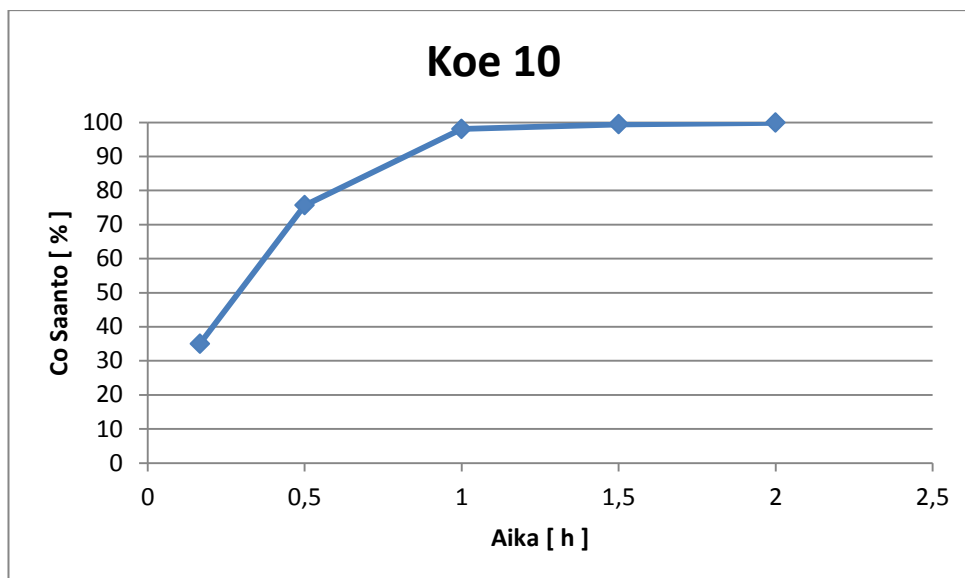
7.14 Liuotuskoe 10

Kokeen 10 tarkoitus oli tutkia lämpötilan noston vaikutusta reaktionopeuteen ja saantoon. Rikasteen kosteudeksi määritettiin 42,48 %. Koe 10 suoritettiin samoilla parametreilla kuin koe 7. Rikkidioksidin syöttömäärän arvona käytettiin 90 ml/min ja rikkihapolle syöttöarvoksi 54 ml. Reaktoriin lisättiin ionivaihdettua vettä 1 litra. Reaktio aikana käytettiin 2 tuntia. Lämpötila pidettiin vakiona noin 80 °C:ssa lämmitetyn vesikierron avulla. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty liuotuskokeen lähtöparametrit.

Koe onnistui ja sakkaa ei jäänyt. Rikkidioksidin syöttö katkaistiin 50 min kohdalla. Verraten kokeen 7 rikkidioksidisyöttöön, joka katkaistiin 1 h kohdalla, voidaan todeta, että lämpötilan nostolla 60 °C:sta 80 °C:een ei ollut enää suurta vaikutusta. Lämpötilan nosto näytti vaikuttavan kuluneen hapon määrään, jota kului noin 10 g vähemmän kuin kokeessa 7. Kuvassa 27 esitetään liuenneen koboltin määrän grammoina ja kuvassa 28 esitetään kobolttisaanto liuokseen ajan funktiona. Liitteessä 7 on esitetty koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona.



Kuva 27. Liuenneen koboltin määrä ajan funktiona



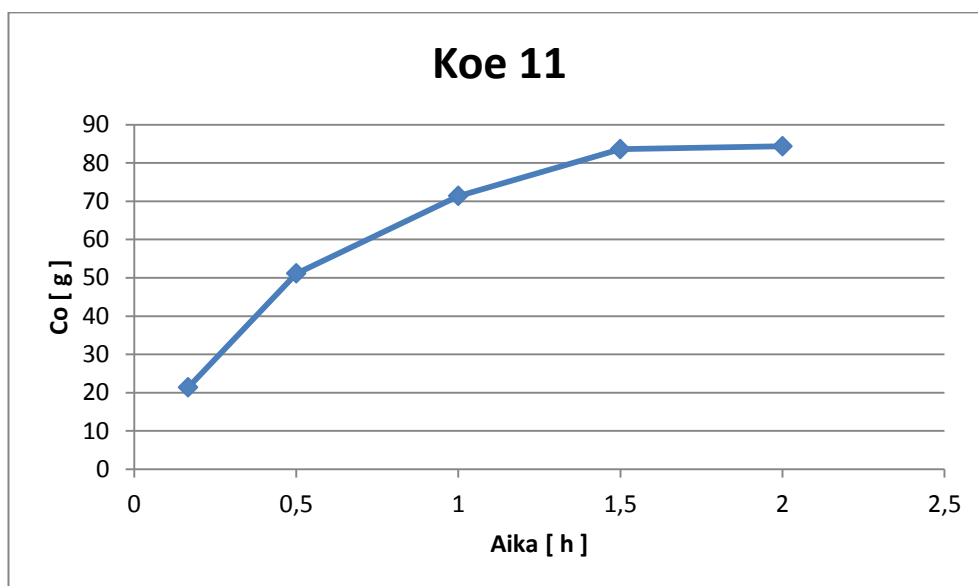
Kuva 28. Kobolttisaanto rikasteesta liuokseen ajan funktiona

7.15 Liuotuskoe 11

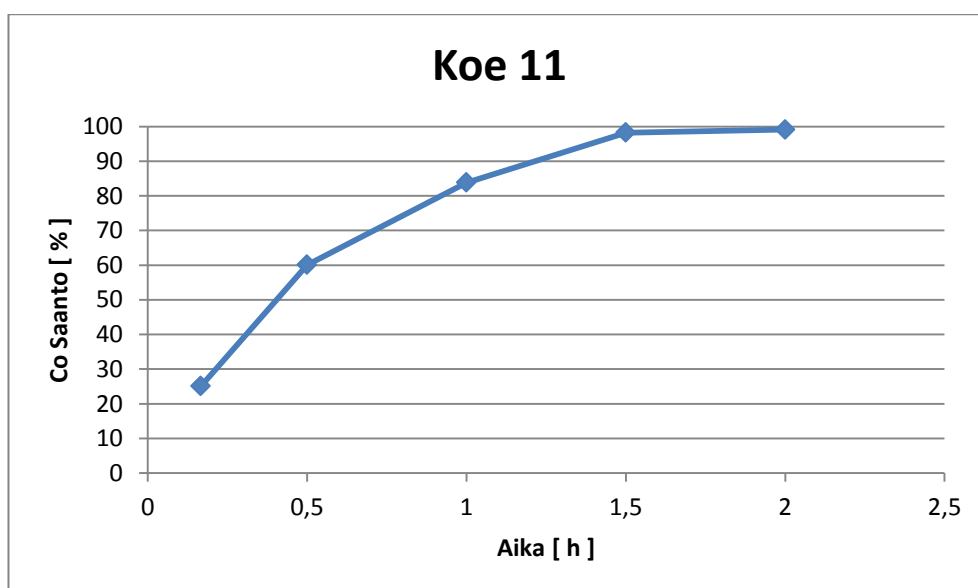
Liuotus koe 11 tehtiin mielessä pitäen vesikustannukset ja rikasteen vaihtoehtoinen pulppausliuos. Kokeen lämpötila 80 °C osoittautui kriittiseksi seuraavilla arvoilla; rikkidioksidin syöttö 120 ml/min, joka katkaistiin 1 tunnin kohdalla ja rikkihapon syöttömääränä 72 ml. Rikasteen kosteudeksi määritettiin 42,07 %. Rikastetta lisättiin reaktoriin 200 grammaa kuivaksi laskettuna. Reaktoriin ei lisätty vettä, vaan synteettistä nikkeli-liuosta, joka valmistettiin laboratoriossa nikkelisulfaattikiteistä. Nikkelisulfaattiliuos tehtiin väkevyyteen 110 g/L. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty liuotuskokeen lähtöparametrit.

Koe onnistui hyvin, sillä kaikki rikaste liukeni, mutta vaikeudet alkoivat liuotuksen loputtua loppusuodosta suodattaessa. Suodos alkoi kiteytyä lämpötilan laskun takia ja aiheutti todella pitkän suodatusajan. Myös näytteenotto hankaloitui, kun kiteitä muodostui näyteputkiloihin. Oletettiin, että kobolttisulfaattia ja nikkelisulfaattia kiteytyi. Näistä kiteistä otettiin näyte ja suoritettiin mikroliuotus ja ICP-analyysi. Aiempi oletus osoittautui oikeaksi, koska kiteen rakenne oli koboltti- ja nikkelisulfaatteina. Kuvassa 29 esitetään liuenneen koboltin määrän ja kuvassa 30 esitetään kobolttisaanto liuokseen ajan funktiona. Liitteessä 7 on esitetty koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona. Kuvassa 31 vaaleanpunaisia kiteitä,

jotka muodostuivat suodatuksen aikana. Kuvan 31 kide sisälsi seuraavia alkuaineita: koboltti, nikkeli ja rikki. Kide muodostui, koska liuos tuli ylikylläiseksi sulfaateista.



Kuva 29. Liuenneen koboltin määrä ajan funktiona



Kuva 30. Kobolttisaanto rikasteesta liuokseen ajan funktiona



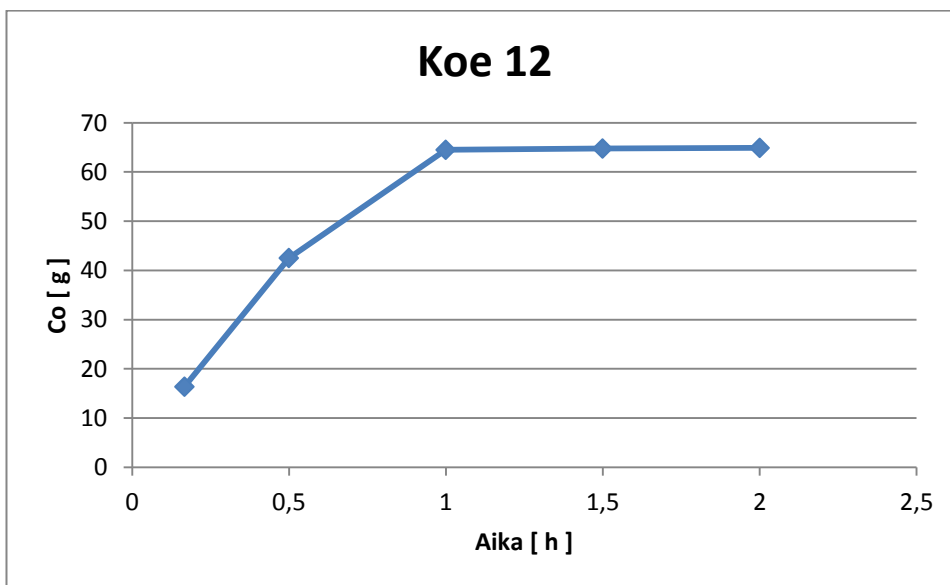
Kuva 31. Kokeen 11 suodatusvaiheessa muodostunutta kidettä, joka sisälsi 13,3 % Co, 14,7 % Ni ja 15,7 % S

7.16 Liuotuskoe 12

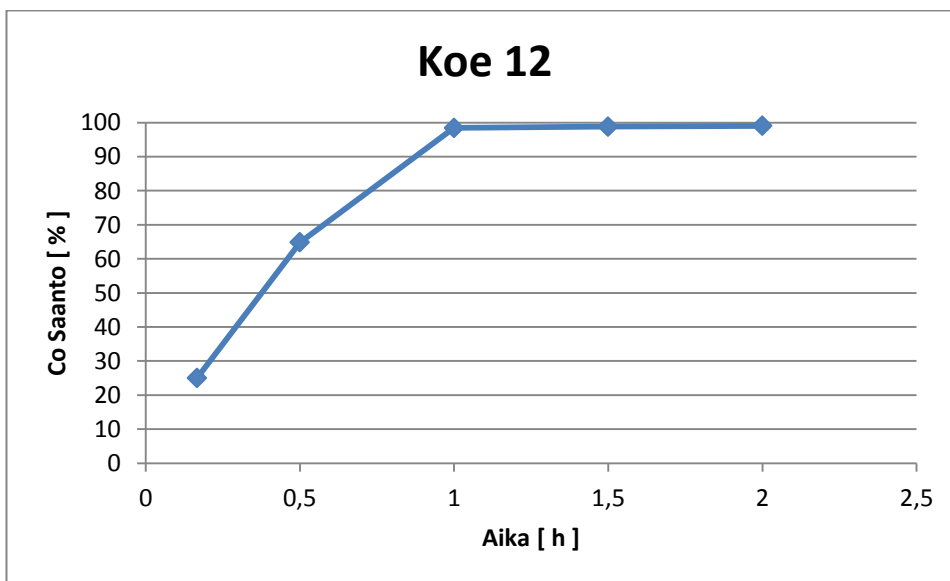
Koe 12 tehtiin jälleen vesikustannukset ja vaihtoehtoinen pulppausliuos mielessä pitäen. Rikastetta yritettiin liuottaa suoraan anolyttiin, joka sisälsi valmiiksi 90 grammaa nikkeliä ja 63 grammaa vapaata happoa. Anolytti on elektrolyysin läpi ajettua liuosta, josta osa nikkelistä otettu talteen. Rikasteen kosteudeksi määritettiin 41,92 %. Kokeeseen punnittiin 150 g kuivaksi laskettua rikastetta. Rikkidioksidin syöttönä käytettiin arvoa 90 ml/min, joka katkaistiin 1 tunnin kohdalla ja rikkihapon syöttömääränä käytettiin arvoa 27 ml, mutta se lisättiin reaktoriin vasta, kun anolyttin hapon oletettiin reagoineen loppuun noin 1 tunnin kohdalla. Lämpötilana käytettiin 80 °C:sta. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty liuotuskokeen lähtöparametrit.

Kokeesta 12 ei jäänyt loppusakkaa, joten kaikki rikaste liukeni. Kokeen 12 loppusuodos ei alkanut kiteytymään välittömästi liuoksen jäähtyttyä. Vasta muutaman tunnin kuluttua oli muodostunut kiteitä. Kuvassa 32 esitetään koboltin määrä gram-

moina ja kuvassa 33 esitetään kobolttisaanto liuokseen ajan funktiona. Liitteessä 7 on esitetty taulukot, joissa esitetään koboltin liuenut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona.



Kuva 32. Liuenneen koboltin määrä ajan funktiona

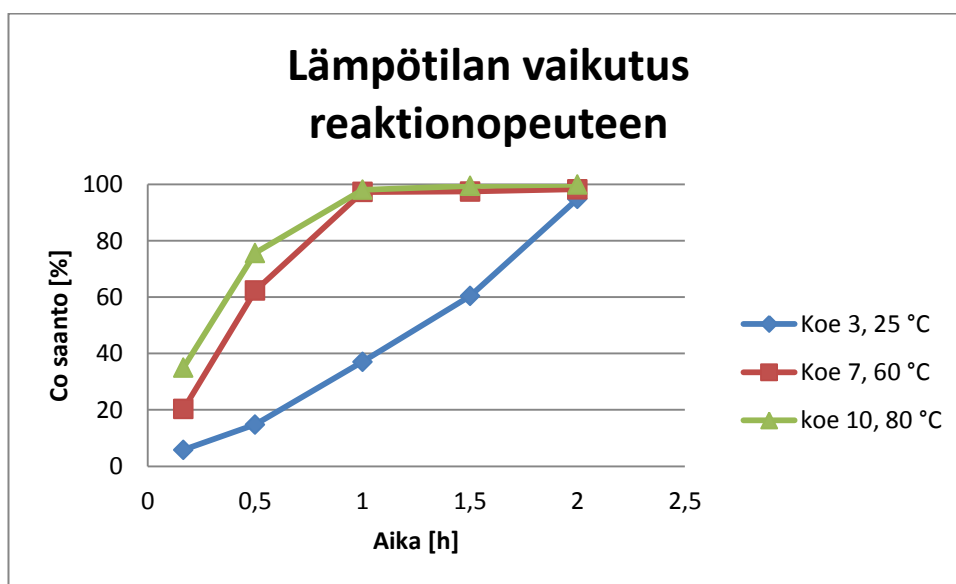


Kuva 33. Kobolttisaanto rikasteesta liuokseen ajan funktiona

8 LIUOTUSKOKEIDEN TULOKSET

8.1 Lämpötilan vaikutus reaktionopeuteen

Reaktiokokeista saaduista tuloksista koottiin kuva 34, joka kertoo lämpötilan vaikutuksen reaktionopeuteen ja kobolttisaantoon liuoksessa. Kuvassa 34 esitetään, kuinka lämpötilan nosto saa reaktion tapahtumaan kiivaammin ja ajallisesti nopeammin. Lämpötilan nosto aiheutti rikasteen täydellisen liukenemisen jo 1 – 1,5 tunnin kohdalla reaktion alkamisesta. Kokeissa 3, 7 ja 10 käytettiin rikkidioksidia ja rikkihappoa samassa suhteessa rikasteen määrään nähden. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty sisältävät reaktiokokeen lähtöparametrit. Liitteessä 7 on esitetty taulukot, joissa esitetään koboltin liennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona.

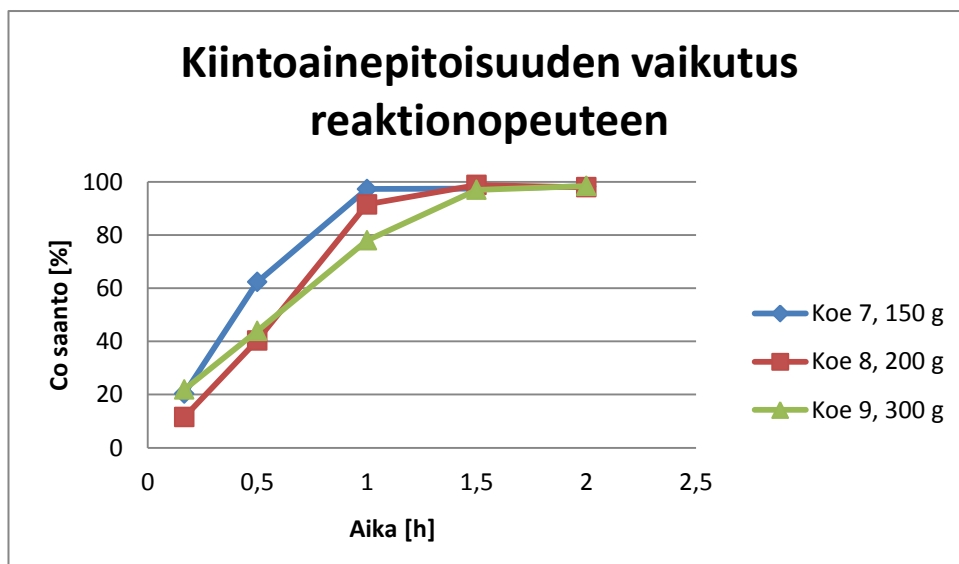


Kuva 34. Lämpötilan vaikutus reaktionopeuteen. Syöttöparametrit järjestyksessä koe 3, 7 ja 10. SO_2 : 65, 90 ja 90 ml/min. H_2SO_4 : 25, 54 ja 54 ml. Lämpötila: 25, 60 ja 80 °C. m_{kuiva} : 70, 150 ja 150 g.

8.2 Kiintoainepitoisuuden vaikutus reaktionopeuteen

Kiintoainepitoisuutta nostaessa huomattiin riippuvuus kiintoainepitoisuuden ja liuotusajan suhteen. Mitä enemmän rikastetta reaktoriin laitettiin sitä kauemmin meni

aikaa saavuttaa 100 % saanto. Kokeiden 7, 8 ja 9 tuloksista koottiin kuva 35, josta näkee kobolttisaannon liuokseen ajanfunktiona ja sen miten kiintoainepitoisuus vaikutti reaktionopeuteen. Liitteissä 2 ja 3 on esitetty reaktiokokeen lähtöparametrit. Liitteessä 7 on esitetty taulukot, joissa esitetään koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona.



Kuva 35. Kiintoainepitoisuuden vaikutus reaktionopeuteen. Syöttöparametrit järjestyksessä koe 7, 8 ja 9. SO_2 : 90, 120 ja 150 ml/min. H_2SO_4 : 54, 72 ja 110 ml. Lämpötila: 60, 60 ja 70 °C. m_{kuiva} : 150, 200 ja 300 g.

8.3 Yhteenveto

Rikaste saatiin liukenemaan hyvin huoneenlämmössä. Huoneenlämmössä tärkeäksi seikaksi jäi sekoituksen tehottomuus ja se, että rikaste olisi ollut hyvä rikkoa pienemmäksi ”rakeeksi”. Siksi rikastetta jäi isojakoin kokkareita reaktorin pohjalle. Suuremmissa lämpötiloissa, kuten 60 °C:ssa rikaste sekoittui huomattavasti paremmin ja muutenkin reaktio muuttui nopeammaksi. Rikasteen paras liuotus saatiin aikaan 80 °C:ssa, jolloin reaktio oli saantoon nähden nopein.

Rikkidioksidin syöttömäärä optimoitiin kokeiden 3 ja 5 tulosten perusteella huoneenlämmöstä aina 80 °C:een. Kokeiden 7-12 tuloksista määritettiin todelliset syöttösuhteet. Tulokset ovat keskiarvot 7-12 kokeiden syöttömääristä. Rikkidioksidin optimoiduksi syöttömääräksi saatiin arvo $\sim 0,11 \text{ g SO}_2 / \text{g syötetty kuiva rikaste}$. Rikkidioksidin syöttömääräksi saatu arvo vastasi alle 0,2 kertaa stoikiometrisesti tarvitta-

vaa määrää. Rikkihapon syöttömäärä optimoitiin samoin kokeiden 3 ja 5 perusteella. Rikkihapon optimoiduksi syöttömääräksi saatiin $\sim 0,7 \text{ g H}_2\text{SO}_4 / \text{g}$ syötetty kuiva rikaste. Kun vapaanhapon määrä loppuliouksessa oli tasolla 22 g / L tai sen yli, liuotus onnistui. Liitteessä 9 on esitetty taulukoidut arvot ja keskiarvon ominaiskulutuksille. Liitteessä 10 on esitetty taulukoidut arvot syöttömäärille ja keskiarvot syöttömäärille.

Kiintoaineen määrää muuttaessa suuremmaksi huomattiin, että jopa 500 g märkää rikastetta voitiin syöttää reaktoriin ilman veden määrän nostoa. Voidaan siis olettaa, että suuremmassa mittakaavassa voitaisiin pulpata 50 p- \% liuosta reaktoriin. Sopivimmat parametrit täytyisi hakea suuren mittakaavan reaktoria testattaessa. Mitä enemmän kiintoainetta reaktoriin syötettäisiin, sitä vähemmän kuluisi pulppausliuosta, joka veteen pulpattaessa tarkoittaisi huomattavaa säästöä.

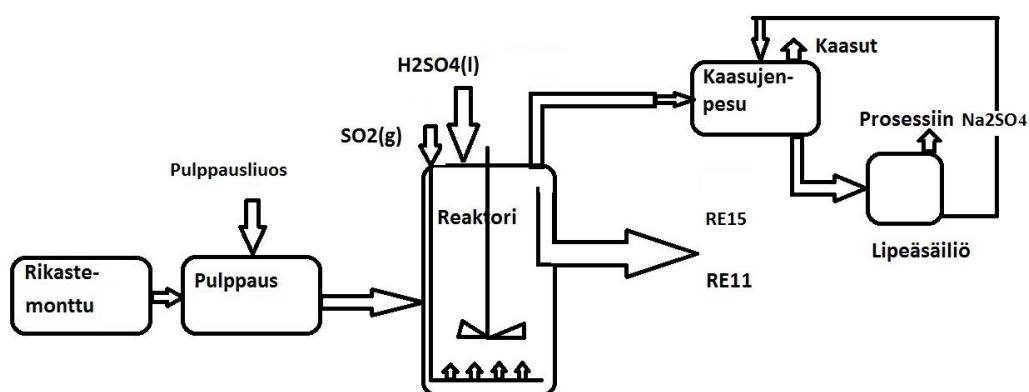
Liuotus NiSO_4 -liuokseen onnistui, mutta todettiin, että liki 200 g sulfaatteja liuoksessa oli liikaa. Jopa $10 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilanalentuminen alkoi kiteyttämään liuosta suodatusvaiheessa. Tämä kiteytyminen ei ole ongelma, koska prosessin atmosfäärireaktoreiden lämpötilat ovat noin $70 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Anolyyttiin liuottaminen onnistui hyvin ja reaktio lähti käyntiin heti ilman väkevän hapon lisäämistä. Reaktio ajettiin loppuun lisäämällä sopiva määrä väkevää happoa kokeen aikana. Käytännössä reaktoria ajettaessa pidettäisiin pH tarpeeksi matalalla, jotta happoa olisi koko ajan läsnä reaktorissa. Sopiva pH olisi käytännössä $1 - 2$ välissä. Anolyytin kanssa kiteytymistä tapahtui, mutta lämpötila sai pudota noin $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ennen kuin kiteitä alkoi syntyä. Siksi anolyyttiin käyttö pulppaukseen ja reaktoriliuoksena ja happona olisi paras vaihtoehto. Lisäksi tarvittaisiin väkevää rikkihappoa vauhdittamaan reaktiota ja ylläpitämään tarpeeksi suurta happomäärää. Liite 4 sisältää taulukot, jossa esitetään reaktioissa kuluneet reagenssimäärät. Liitteessä 5 on esitetty taulukot, joissa esitetään näytteiden ICP-analyysit. Liitteessä 6 on esitetty taulukon, jossa esitetään kokeiden loppusakat, loppusakka-analyysin koboltin määrä, loppuliouksien tilavuudet ja saannot liuoksen ja sakan kautta laskettuna. Liitteessä 11 on esitetty laskuesimerkit.

9 PROSESSISUUNNITTELU

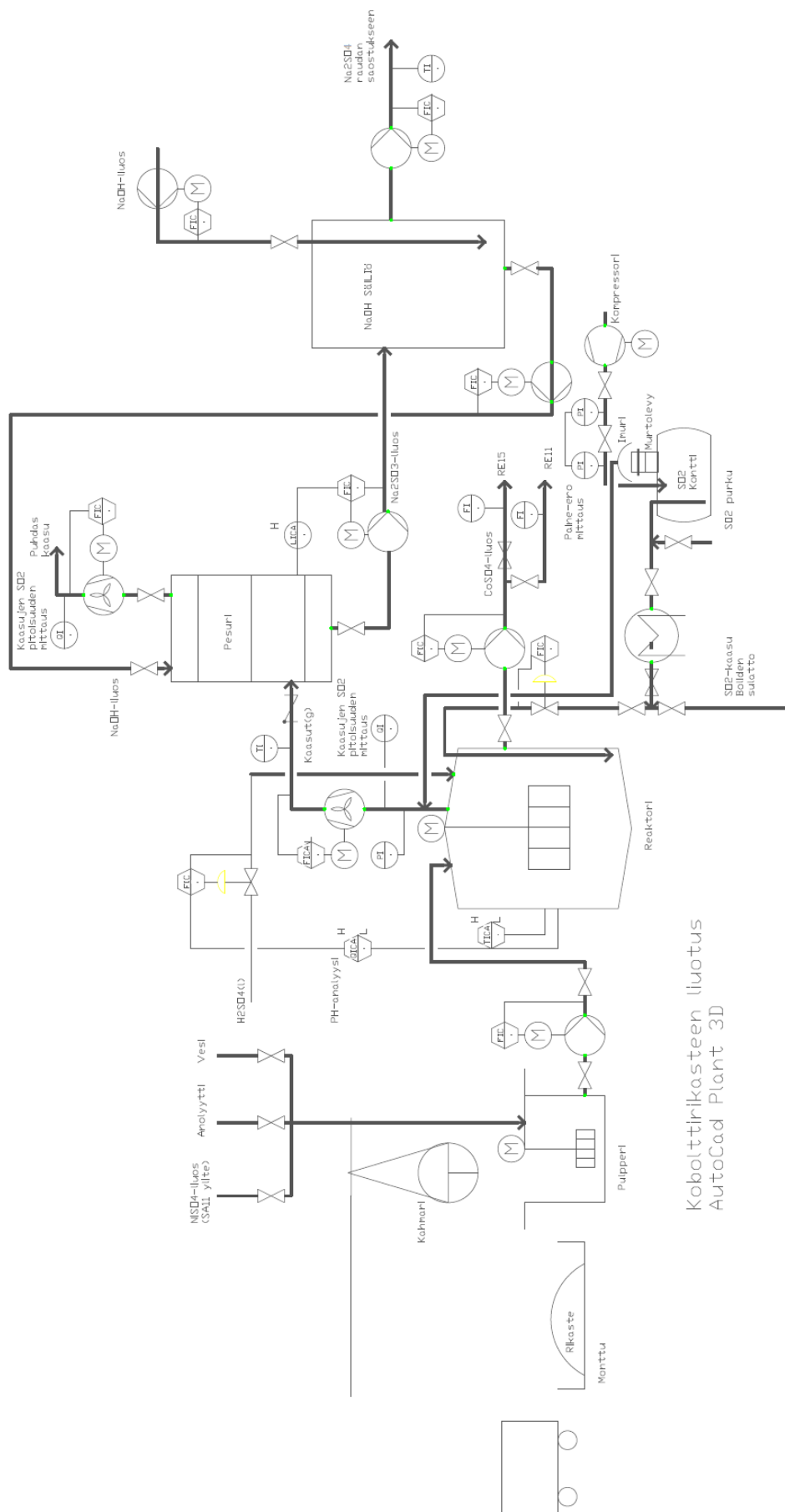
9.1 Prosessi

Prosessista suunniteltiin ensiksi lohkokaavio (kuva 36). Lohkokaavioon piirrettiin tärkeimmät vaiheet. Kaavioon piirrettiin myös sisään tulevat ja ulos lähtevät kemikaalivirrat, sivutuote- ja loppuliuosvirta.



Kuva 36. Lohkokaavio

Prosessista suunniteltiin PI-kaavio, johon piirrettiin kaikki prosessin vaiheet ja tärkeimmät instrumentit, pumput ja puhaltimet (kuva 37). Myös säätöpiirejä suunniteltiin kuvaan. PI-kaavioon suunniteltiin tarvittavat putkilinjat SO_2 -kaasulle, rikkihapolle, pulppausliuokselle, NaOH -liuokselle, Na_2SO_4 -liuokselle ja CoSO_4 -liuokselle. Reaktoriin suunniteltiin lämpötilan säätö ylä- ja alaraja hälytyksellä. Pumput ja puhaltimet suunniteltiin toimivan virtauksensäätöön perustuvalla säädöllä. Reaktorista poistuvan kaasun SO_2 pitoisuutta mitattaisiin jatkuvatoimisesti, kuten pesurilta poistuvasta linjasta. Pesurin pinnansäätö, jossa ylärajahälytys, suunniteltiin toimivan pumpun virtauksen säädöllä. Rikkihapon syöttöä suunniteltiin säätöventtiilin avulla, joka pH:n mukaan säätäisi hapon syöttömäärää. SO_2 -kontin täyttö tapahtuisi toisesta kontista tai säiliöautosta paine-eron avulla, joka aiheutetaan kompressorilla. Konttiin suunniteltiin murtolevyn yläpuolelle huppu, jossa olisi imu pesurille, jos murtolevy rikkoutuisi ylipaineesta. Kontista ajettaisiin nestemäistä rikkidioksidia paine-eron avulla höyrystimelle. Kontin paineilmalinjassa olisi paine-eromittaus.



Kuva 37. PI-kaavio

9.2 Rikasteen syöttölaitteisto

Rikasteelle tehtäisiin oma monttu, johon rikaste purettaisiin tasaisesti päivittäin, esim. 3 säkkiä vuorokaudessa eli 3 tonnia. Rikasteen esikäsittelynä voisi olla murskaus ja seula, jotta isoimmat kokkareet saataisiin rikottua. Automaattikahmari nostaisi rikastetta pulpperiin. Kahmariin punnitustoiminto olisi pakollinen. Kahmarin ajotavat voitaisiin asettaa esim. kg/h.

Pulpperin rakennusmateriaalina täytyisi käyttää haponkestävää terästä, jos rikaste pulpattaisiin anolytyttiin. Jos rikaste pulpattaisiin veteen tai NiSO_4 -liuokseen, pulpperin rakennusmateriaaliksi riittäisi ruostumaton teräs. Pulpperiin tarvitaan hyvin voimakas leikkaava sekoitus (kuva 38). Jotta kiintoaineen sekoittuminen tapahtuisi riittävän hyvin ennen reaktoria, pulpperissa täytyisi olla virtaushaittoja. Pulpperin jälkeen tarvittaisiin pumppaus reaktoriin. Ennen pumppua sihti, joka estäisi imupuolelle tulevien kokkareiden pääsyn pumpulle. Pumpuksi riittäisi esimerkiksi pieni keskipakopumppu. Virtauksen säätö hoidettaisiin säätöventtiilillä. Syöttömääränä voitaisiin käyttää esimerkiksi $9 \text{ m}^3/\text{vrk} \sim 0,4 \text{ m}^3/\text{h}$.



Kuva 38. Esimerkki pulpperin sekoittimesta/22/

9.3 Reaktori

Reaktorin rakennusmateriaalina voisi toimia polypropeeni (PP), polyvinyylideeni-fluoridi (PVDF) tai polytetrafluorieteeni (PTFE) eli teflon. Näiden kolmen muovin hyvä kemiallinen kestävyys hyvän mekaanisen kestävyys kanssa sopisi hyvin reaktorimateriaaliksi. Polypropeenin käyttölämpötila-alue on $-20...+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Polyvinyylideenifluoridin käyttölämpötila-alue on $-40...+140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Polytetrafluorieteenin käyttölämpötila-alue on taas $-200...+260\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reaktoriin tarvittaisiin sekoitus, joka voitaisiin ratkaista käyttämällä turbiinisekoitinta tarvittavan virtauksen ja turbulenssin luomiseksi. Myös virtaushaitat olisivat pakollinen lisä reaktorissa, jotta saataisiin aikaan tarpeeksi turbulenttinen kierto reaktorin sisällä. Myös lasiemali olisi hyvä rakennusmateriaali kemiallisen kestävyys kannalta, mutta hinta olisi todennäköisesti moninkertainen muoveihin nähden. Lasiemalireaktoria ei myöskään voida muuttaa rakentamisen jälkeen ja se on esimerkiksi haljetessaan mahdoton paikata./14,23/

Reaktoriin tarvittaisiin rikkidioksidin syöttö. SO_2 voitaisiin ottaa suoraan putkilinjaa pitkin kaasuna Boliden sulaton rikkidioksidiputkesta, jos oletetaan, että kaasu on tarpeeksi puhdasta käytettäväksi. Toinen vaihtoehto olisi ottaa rikkidioksidi nesteenä kontteina, jolloin investointi höyrystimeen olisi pakollista. Nestemäinen SO_2 puskettaisiin paine-eron avulla höyrystimen läpi ja siitä edelleen reaktoriin. Konttien päälle paikallinen imu, joka johdettaisiin pesurille vuoto-tilanteen sattuessa tai murtolevyn rikkoutuessa. Konttien läheisyydessä täytyy olla rikkidioksidi hälyttimiä ja mittareita.

Rikkidioksidilinjan materiaalina teflon olisi käytännöllisin. Jo liuotuskokeita tehtäessä huomattiin, että teflon ei näyttänyt kulumisen merkkejä ja toimi hyvin korkeassa happopitoisuudessa ja lämpötilassa. Syöttö reaktoriin voitaisiin toteuttaa putkilinjalla kannen kautta virtaushaittaa suojana käyttäen, josta kaasu kulkisi reaktorin pohjalle esim. asennettavalle putkistoritilälle. Siitä syöttö tapahtuu koko reaktorin pohjan alalle tai suoraan pohjalle reaktorin keskelle sekoittimen alapuolelle. Reaktoriin tarvittaisiin myös väkevän rikkihapon syöttöputki kannen kautta. Reaktorin kaasutilaan jäävä ylimäärä rikkidioksidi täytyisi poistaa yhteen kautta imulla.

Jos reaktoriin ajettaisiin veteen pulpattua rikastetta, reaktori vaatisi lämmityksen veden alhaisen lämpötilan vuoksi. Jos reaktoriin ajettaisiin anolyttiin pulpattua rikastetta, sen lämpötila olisi lähellä jo käytännössä 60 °C, joten lämmitystä ei välttämättä tarvittaisi. Jos käytettäisiin 80 °C lämpötilaa, tarvittaisiin lämmitys. Ajettaessa korkeilla väkevän rikkihapon määrillä tulee ottaa huomioon voimakas reaktiolämpötilan nousu. Polypropeenin käyttölämpötila-alue ja kemiallinen kestävyys kärsivät korkeissa yli 10 p- % happopitoisuuksissa. Polyvinyyliidenifluoridi ja polytetrafluorieteeni kestävät 98 p- % rikkihappoa.

Reaktorin mekaaninen kuluminen täytyisi ottaa huomioon, vaikka rikaste onkin hyvin hienojakoista ja pehmeää. Jos huonosti sekoittunut liuos tulee pulpperista reaktoriin, saattaa reaktorin pohjalle jäädä pyörimään isoja kokkareita. Nämä saattavat aiheuttaa mekaanista kulumista. Reaktorin kemiallinen kuluminen täytyisi ottaa huomioon, koska rikkidioksidikaasu imeytyy varsinkin veteen muodostaen rikkihapoketta ja rikkihappoa.

Reaktorista poistuva liuennut koboltisulfaattiliuos poistuisi ylitteenä kaukalon kautta reaktorin yläpäästä. Reaktorin pohjaan tarvittaisiin pohjaventtiili tyhjennystä varten. Jos reaktoriin tuleva syöttömäärä olisi noin 0,4 m³/h, niin reaktorin tilavuus tulisi olla sellainen, joka aiheuttaa vähintään 1,5 h viiveen. Reaktorin tilavuus riippuu syöttömäärästä, mutta yllämainituilla arvoilla reaktorin tilavuudeksi tulisi 0,6 m³ eli noin 1 m³.

9.4 Reaktorikaasujen puhdistaminen

Reaktorikaasujen pesu olisi käytännössä pakollista, koska SO₂-kaasua ajettaisiin pienellä ylimäärällä. Rikkidioksidimittarit olisivat pakollinen lisä reaktorin kaasutilaan ja ympäristöön, kuten myös pesurilta poistuvassa kaasulinjassa. Reaktorikaasujen peseminen täytyisi toteuttaa lipeäpesurilla, jonka kapasiteetti riittäisi pesemään ja imeyttämään ylimäärä rikkidioksidin pois reaktorin poistokaasuista. Pesuri voisi olla jatkuvasti pesevä täytekappalepesuri, josta pesuliuos vaihtuisi hyvän pesutuloksen saavuttamiseksi. Lipeälle tehtäisiin oma säiliö (kuvat 36 ja 37). Puhtaalle lipeälle oma ajolinja säiliön yläosaan, säiliön pohjalta lähtisi syöttölinja pesurille ja ylimäärä

Na_2SO_4 -liuosta voitaisiin syöttää esimerkiksi raudansaostukseen liuottamon prosessiin.

9.5 Liuoksen loppusijoitus

Reaktorista tulevan liuoksen loppusijoittaminen liuottamon prosessiin voitaisiin toteuttaa ajamalla liuos toiseen atmosfäärivaiheeseen lisähappona, josta liuos etenee reaktoripiirin läpi. Sakeuttimen ylitteenä poistuisi liuennut CoSO_4 -liuos ja alitteena liukenematta jäänyt sakka. Sakka jatkaisi prosessissa autoklaaveihin, joissa sakan liukeneminen tapahtuisi. Sakeuttimen ylitteenä poistuva CoSO_4 -liuos ajettaisiin ensimmäiseen vaiheeseen ja edelleen ylitteenä suodatuksien läpi kobolttiuttoon. Toisen vaiheen läpi ajaminen kuluttaisi ylimääräisen hapon pois liuksesta. Toisena vaihtoehtona voisi toimia ensimmäiseen atmosfäärivaiheeseen suoraan ajaminen, jos CoSO_4 -liuoksen happopitoisuus olisi tarpeeksi pieni. Prosessin korkeat lämpötilat ylläpitäisivät koboltin pysymistä liuksessa. Suuret liuostilavuudet estäisivät kiteytymistä, koska syötetty liuos laimenisi huomattavasti esim. 80 m^3 reaktoriin ajettaessa.

LÄHTEET

1. MMC Norilsk Nickel, yleistä, <http://www.nornik.fi/fi/yritys/mmc-norilsk-nickel>, viitattu 17.9.2014.
2. Nikkeliä Harjavallasta 1960-2010 Norilsk Nickel – lehti, viitattu 17.9.2014.
3. Norilsk Nickel Harjavalta Oy, historia, <http://www.nornik.fi/fi/yritys/historia>, viitattu 17.9.2014.
4. Norilsk Nickel Harjavalta Oy, tuotantoprosessi, <http://www.nornik.fi/fi/nikkeli/valmistus/tuotantoprosessi>, viitattu 17.9.2014 .
5. Norilsk Nickel Harjavalta Oy, tuotteet, <http://www.nornik.fi/fi/nikkeli/tuotteet>, viitattu 17.9.2014.
6. David R. Lide, 1999, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 80th edition, CRC Press LLC, ISBN 0-8493-0480-6, p.4-8.
7. Laitinen, R. & Toivonen, J. 1984, Yleinen ja epäorgaaninen kemia, kemian perusteet 1-2, Espoo: Otapaino, ISBN 951-671-353-X, s.281-282.
8. Työterveyslaitos, rikkidioksidin käyttöturvallisuustiedote, <http://www.ttl.fi/ova/trikdiok.html>, viitattu 17.9.2014.
9. Antila, A-M & Koskentalo, T, 2006, Analyttisen kemian harjoitustyöt Ionien reaktioita 849 Helsinki: Valopaino, ISBN 951-672-298-9, s.55-58.
10. Sander, U.H.F & Fiscer, H. 1984, Sulphur, Sulphur dioxide, Sulphuric acid, England: The British Sulphur Corporation Ltd. ISBN 0-902777-64-5, p.151-254.
11. <http://www.isvet.fi/tiedotteet/kobolttisulfaatti.pdf>, viitattu 19.9.2014
12. Antila, A-M & Karppinen, M, 2008, Tekniikan kemia, Helsinki: Edita Prima Oy, ISBN 978-951-37-5200-2, s.244.
13. Työterveyslaitos, rikkidioksidin käyttöturvallisuustiedote, <http://www.ttl.fi/ova/rikkidio.pdf>, viitattu 19.9.2014.
14. Ammen, C.V, 1997, Recovery and refining of precious metals Second edition, Canada: Deep Rock Resources Inc. ISBN 0-412-72060-4, s.97.
15. Suurteollisuuspuisto, tiedote, http://www.suurteollisuuspuisto.com/Tiedostot/Internet/Oppaat/Turvallisuustiedote_2011.pdf, viitattu 19.9.2014.
16. Fysiohealing, esimerkki kobolttisulfattiheptahydraatin käytöstä, http://www.fysiohealing.fi/tuotteet/rehut_vitskut/feratone.htm, viitattu 22.9.2014.

17. Geologiantutkimuslaitos, Suomen metallogeeniset alueet,
http://www.gtk.fi/export/sites/fi/geologia/luonnonvarat/kartat/GTK_metallogeeniset_vyohykkeet.pdf, viitattu 22.9.2014.
18. Tietoa meteoriittien sisältämisestä metalleista,
<http://meteorites.wustl.edu/id/metal.htm>, viitattu 22.9.2014.
19. Patenttietoa Venäjän prosessista,
http://www.ntpo.com/patents_extraction/extraction_2/extraction_93.shtml, viitattu 25.9.2014.
20. Patenttietoa Venäjän prosessista,
<http://www.freepatent.ru/images/patents/14/2444574/patent-2444574.pdf>, viitattu 25.9.2014.
21. Kemat pelaavat! Connecting world with Cobalt - lehti, Freeport Cobalt Oy, viitattu 24.11.2014.
22. Kuva sekoittimesta,
<http://www.ekato.com/products/product/show/Product/impellers/phasejet/>, viitattu 27.11.2014.
23. Muovien kemiallisia kestävyyskokeita eri kemikaaleille,
<http://aikolon.fi/fi/kemiallinen-kestavyys>, viitattu 01.12.2014.
24. Fabricius & Liukkonen, 2010, Fysikaalisen Kemian Taulukoita, Helsinki, Hakkapaino, ISBN: 978-951-672-183-8, s.22-77.

LIITE 1

Kobolttirikasteen analyysit

Co-rikasteen analyysijä [p - %]:

Co	Ni	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	H2O
52,29	2,77	3,95	0,049	0,086	0,072	0,0005	42,2
50,86	2,62	5,08	0,053	0,11	0,083	0,0005	63,1
51,39	2,67	4,62	0,057	0,078	0,082	0,0005	63,6
53,21	2,42	3,75	0,053	0,077	0,093	0,0005	54
52,11	2,96	3,67	0,05	0,083	0,093	0,0005	41,2
52,67	2,63	3,6	0,051	0,08	0,091	0,0005	41,1
53,12	2,44	3,66	0,053	0,074	0,096	0,0005	39,8
53,47	2,4	3,73	0,053	0,078	0,088	0,0005	52,2
53,4	2,3	3,74	0,053	0,07	0,09	0,0005	39,8
52,24	2,95	3,95	0,053	0,072	0,086	0,0005	44,6
53,02	2,57	3,89	0,051	0,08	0,093	0,0005	39,3
53,3	2,42	4,05	0,055	0,085	0,091	0,0005	51,9
52,21	2,75	4,08	0,051	0,075	0,079	0,0005	45
52,33	2,88	4,09	0,048	0,085	0,074	0,0005	43,4
52,01	2,87	3,92	0,048	0,086	0,072	0,0005	42,4

LIITE 2

Liutuskokeiden syöttöarvot

Liutuskokeiden syöttöarvot

Koe	Rikasteen massa, märkä	Rikas kas- teen mas- sa, kuiva	SO ₂	H ₂ SO ₄	Lämpötila	SO ₂ syöttöaika	Liuo- tusaika	Liuos
	g	g	ml/ min	ml	°C	min	min	
1	118,7	69,1	71	31	25	180	180	Vesi
2	118,7	69,4	61	31	25	120	120	Vesi
3	118,7	70,3	65	25	25	120	120	Vesi
4	118,7	70,8	65	20	25	120	120	Vesi
5	118,7	68,3	61	25	25	30	120	Vesi
6	118,7	70,8	25	25	25	60	120	Vesi
7	257,8	146,5	90	54	60	60	120	Vesi
8	344	197,9	120	72	60	73	120	Vesi
9	503	289,3	150	110	70	73	120	Vesi
10	257,8	148,3	90	54	80	50	120	Vesi
11	344	199,3	120	72	80	60	120	NiSO ₄
12	258	147,3	90	27	80	60	120	Ano- lyytti

LIITE 3

Kosteusprosentteja alkusakkanäytteistä

Kokeiden 1 - 12 rikasteiden alkunäytteiden kosteusprosentit

Koe	Kosteus
	%
1	41,8
2	41,5
3	40,8
4	40,36
5	42,48
6	42,47
7	43,19
8	42,48
9	42,48
10	42,48
11	42,07
12	41,92

LIITE 4

Kemikaalikulutukset

Liuotuskokeissa käytetyt reagenssimäärät

Koe	SO ₂	SO ₂	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	NaOH alku	NaOH kulutus
	ml	g	ml	g	g	g
1	12780	36,57			20	20
2	7320	19,90	11,4	21	20	1,3
3	7800	14,4	15,5	28,5	20	9,9
4	7800	22,3	12,7	23,3	20	20
5	1830	5,0	12,4	22,8	20	0,34
6	1500	4,3	10,2	18,7	20	5,6
7	5400	9,5	25,8	47,4	20	7,45
8	8760	22,5	33,35	61,4	20	3,22
9	10950	30,4	46,7	89,6	20	1,22
10	4500	11,3	21,3	39,2	20	2,0
11	7200	17,2	21,1	39	20	4,3
12	5400	12,6	26,2	48,3	20	3,55

ICP analyysit

Koe 1 Näytteiden ICP-analyysit

	Co	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
10 min	1000,62	39,37	24,055	0	152,032
30 min	1841,6		17,186	0	158,665
1 h	12562,7		49,688	0	1098,29
2 h	29389,4		75,593	0	2256,2
3 h	29435,6	45,7	74,475	0	2301,42

Koe 2 Näytteiden ICP-analyysit

	Co	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
10 min	2071,35	60,84	26,771	0	234,207
30 min	6691,82		36,238	0	666,511
1 h	14898,8		49,561	0	1256,23
1,5 h	23646,9		62,441	0	1835,8
2 h	27671,7	39,81	69,076	0	2120,51

Koe 3 Näytteiden ICP-analyysit

	Co	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
10 min	2086	50,724	23,68	652,2	220,06
30 min	5323,7		29,111	845,38	508,27
1 h	13306,7		44,405	1265,22	1111
1,5 h	21684,1		57,987	1632,91	1690,5
2 h	34060,6	22,191	79,108	2029,84	2488,08

ICP analyysit

Koe 4 Näytteiden ICP-analyysit

	Co	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
10 min	2429,86	38,84	14,661	485,06	193,2
30 min	5811,17		25,102	769,04	536,66
1 h	12189,2		39,826	1098,33	1047,75
1,5 h	16179,3		46,875	1331,97	1371,3
2 h	22280,1	15,54	57,248	1600,57	1778,99

Koe 5 Näytteiden ICP-analyysit

	Co	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
10 min	11441,7	45	40,233	0	0
30 min	31078		69,99	0	0
1 h	32062,4		73,526	0	0
1,5 h	32173,1		72,987	0	2335,57
2 h	32364,6	22,232	74,537	0	2320,57

Koe 6 Näytteiden ICP-analyysit

	Co	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
10 min	7967,61	40,256	32,267	0	551,459
30 min	18267,5		47,266	0	1153,28
1 h	27500,1		60,572	0	1685,47
1,5 h	29114,9		63,168	0	1756,69
2 h	29325,3	21,573	65,257	0	1741,16

ICP analyysit

Koe 7 Näytteiden ICP-analyysit

	Co	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
10 min	12846	82,228	66,608	3120,97	1133,27
30 min	39433,9		108,986	3085,96	2700,33
1 h	61538,2		146,789	1660,66	4131,31
1,5 h	61650,4		146,137	2972,81	4073,94
2 h	65152	34,848	146,379	2583,22	4016,73

Koe 8 Näytteiden ICP-analyysit

	Co	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
10 min	9457,67	102,49	76,309	3516,86	1059,65
30 min	33169,7		113,678	3654,74	2503,91
1 h	75240,6		185,512	1648,86	4690,51
1,5 h	80505		199,18	3575,9	5114
2 h	81214,7	41,134	197,494	2512,23	5180,93

Koe 9 Näytteiden ICP-analyysit

	Co	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
10 min	25236,2	141,616	125,634	4471,97	2227,88
30 min	50613,8		178,79	4907,01	3723,67
1 h	89840		199,51	2581,12	5735,04
1,5 h	111718		222,296	4896,05	6868,97
2 h	113388	52,06	221,855	3613,02	6829,67

ICP analyysit

Koe 10 Näytteiden ICP-analyysit

	Co	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
10 min	23340	85,196	105,129	3351,16	2128,75
30 min	50478		140,029	3382,91	3491,3
1 h	66656		161,103	3064,4	4493,66
1,5 h	66326		162,96	3339,09	4509,89
2 h	65424,5	45,916	158,134	2326,67	4468,07

Koe 11 Näytteiden ICP-analyysit

	Co	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
NiSO ₄				110000	
10 min	19407,5	91,547	89,019	77809,2	1676,03
30 min	46477,1		140,726	89825,3	3221,86
1 h	64844,5		189,544	78793,3	5052,71
1,5 h	75976,8		177,855	88826,4	4804,27
2 h	76662,5	52,74	182,167	92433,9	4727,51

Koe 12 Näytteiden ICP-analyysit

	Co	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
	mg/L	g/L	mg/L	mg/L	mg/L
Anolyytti	26,408	63,16	0	90329,4	0,52
10 min	16364,8	37,818	87,536	83280,2	1272,54
30 min	42501,1		117,735	83870	1733,95
1 h	64507,7		92,019	78133,5	1277,42
1,5 h	64750		156,338	77830,1	3939,05
2 h	64898,3	52,71	157,673	78561,8	4018,17

LIITE 6

Liuotuskokeiden loppusakat ja saannot

Kokeiden loppusakat, loppusakka-analyysin koboltin määrä, loppuliuoksen tilavuus ja saannot liuoksen ja sakan kautta lasketuna

Koe	Märkäsakka	Kuivasakka	Loppusakka-analyysi, Co	Tilavuus	Saanto, liuos	Saanto, sakka
	g	g	%	L	%	%
1	0	0	0	1	99,8	100
2	12,8	8,96	53,48	0,89	83,5	83,8
3	4,9	2,7	54,9	0,89	94,8	95,4
4	40,6	23,8	53,4	0,9	60,9	61,4
5	6,9	3,3	48,8	0,94	94,8	95,0
6	24,3	12,61	52,8	0,9	67,2	68,0
7	3,6	1,5	0	1	98,2	98,7
8	3,7	1,6	0	1,04	98,8	99,0
9	6,6	3,5	42,3	1,09	98,4	98,8
10	0	0	0	0,95	99,9	100
11	0	0	0	1,1	99,1	100
12	0	0	0	1	99,0	100

Koe 1 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona

Aika	Co	Co
min	g	%
10	1	3,4
30	1,84	6,24
60	12,56	42,60
120	29,4	99,63
180	29,43	99,79

Koe 2 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona

Aika	Co	Co
min	g	%
10	1,84	6,25
30	5,96	20,20
60	13,26	44,93
90	21,04	71,31
120	24,63	83,45

Koe 3 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona

Aika	Co	Co
min	g	%
10	1,86	5,80
30	4,74	14,82
60	11,84	37,04
90	19,30	60,36
120	30,31	94,81

Koe 4 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona

Aika	Co	Co
min	g	%
10	2,20	6,64
30	5,23	15,90
60	10,97	33,33
90	14,60	44,23
120	20,10	60,91

Koe 5 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona

Aika	Co	Co
min	g	%
10	10,76	33,52
30	29,21	91,30
60	30,14	93,92
90	30,24	94,24
120	30,42	94,80

Koe 6 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona

Aika	Co	Co
min	g	%
10	7,20	18,30
30	16,44	41,84
60	24,80	63,00
90	26,20	66,70
120	26,40	67,20

Koe 7 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona

Aika	Co	Co
min	g	%
10	12,85	20,30
30	39,43	62,33
60	31,54	97,30
90	61,70	97,444
120	62,20	98,23

Koe 8 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona

Aika	Co	Co
min	g	%
10	9,84	11,50
30	34,50	40,40
60	78,30	91,54
90	84,50	98,81
120	83,83	97,95

Koe 9 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona

Aika	Co	Co
min	g	%
10	27,40	21,91
30	54,92	43,94
60	97,50	78,00
90	121,21	97,00
120	123,03	98,43

Koe 10 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona

Aika	Co	Co
min	g	%
10	22,15	35,00
30	47,90	75,70
60	62,10	98,10
90	62,94	99,41
120	63,30	99,90

Koe 11 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona

Aika	Co	Co
min	g	%
10	21,35	25,10
30	51,12	60,10
60	71,33	83,83
90	83,60	98,22
120	84,33	99,10

Koe 12 Koboltin liuennut määrä ajan funktiona ja kobolttisaanto ajan funktiona

Aika	Co	Co
min	g	%
10	16,40	25,00
30	42,50	64,90
60	64,51	98,43
90	64,80	98,80
120	64,90	99,03

Rotametrin kalibrointitaulukko

Kuvassa rotametrin kalibrointiarvoja 1 bar paineessa. FLOW [ml/min].

FLOWMETER CALIBRATION DATA				
CUSTOMER		CUST. P.O.NO.		REF. CURVE NUMBER
				C
MAX. FLOW	MIN. FLOW	UNITS	METERED FLUID	DATE
146.4	8.9	STD. ML/MIN	HYDROGEN SULFIDE	
MODEL NUMBER			METERING TEMP.	70 DEG.F
TUBE NUMBER			METERING PRESS.	14.70 PSIA
SERIAL NUMBER			METERING DENSITY	0.0014265 G/ML
FLOAT MAT'L			DENSITY AT STD.COND.	0.0014265 G/ML
FLOAT DENSITY			METERING VISCOSITY	
STD.CONDITIONS			ACCURACY	STD.
1 ATMOS @ 70 DEG.F				
SCALE READINGS AT CENTER OF FLOAT				
SCALE READINGS	FLOW			
150.0 ---	146.4			
140.0 ---	126.0			
130.0 ---	107.6			
120.0 ---	91.1			
110.0 ---	80.2			
100.0 ---	70.0			
90.0 ---	61.2			
80.0 ---	53.1			
70.0 ---	45.4			
60.0 ---	38.1			
50.0 ---	31.6			
40.0 ---	25.7			
30.0 ---	19.5			
20.0 ---	14.0			
10.0 ---	8.9			

LIITE 9

Liutuskokeiden kemikaalien ominaiskulutukset

Lasketut ominaiskulutukset

Koe	SO ₂	H ₂ SO ₄
	g / g kuiva-rikaste	g / g kuiva-rikaste
1	0,53	0,72
2	0,29	0,24
3	0,21	0,34
4	0,32	0,30
5	0,07	0,34
6	0,06	0,34
7	0,06	0,44
8	0,11	0,46
9	0,10	0,52
10	0,076	0,36
11	0,086	0,39
12	0,086	0,41
Keskiarvo kokeista: 7-12:	~0,09	~0,43

Liuotuskokeiden optimaaliset syöttömäärät

Lasketut kemikaalikulutukset

Koe	SO ₂	H ₂ SO ₄
	g / g kuiva-rikaste	g / g kuiva-rikaste
1	0,53	0,81
2	0,3	0,81
3	0,32	0,7
4	0,32	0,52
5	0,08	0,7
6	0,06	0,7
7	0,11	0,7
8	0,13	0,7
9	0,11	0,7
10	0,09	0,7
11	0,10	0,7
12	0,10	0,8
Keskiarvo kokeista 7-12:	~0,11	~0,70

Laskuesimerkit

CoOOH laskut

Puhtaan koboltin massa rikasteessa:

$$m(\text{Co}) = \text{rikasteen massa} * \text{koboltin osuus} = 100 \text{ g} * \frac{54 \%}{100 \%} = 54 \text{ g} \quad (1)$$

Kobolttioksidihydroksidin massa:

$$m(\text{CoOOH}) = n(\text{Co}) * M(\text{CoOOH}) = \frac{54 \text{ g}}{58,93 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} * 91,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 84,25 \text{ g} \quad (2)$$

Rikkidioksidin ainemäärä 25 % ylimäärällä:

$$n(\text{SO}_2) = 1,25 * \left(\frac{n(\text{CoOOH})}{2} \right) = 1,25 * \left(\frac{0,92 \text{ mol}}{2} \right) = 0,57 \text{ mol} \quad (3)$$

Rikkidioksidin massa:

$$m(\text{SO}_2) = n(\text{SO}_2) * M(\text{SO}_2) = 0,573 \text{ mol} * 64,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 36,7 \text{ g} \quad (4)$$

Rikkidioksidin tilavuus:

$$V = n(\text{SO}_2) * \left(\frac{22,4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{1000 \text{ L}} \right) = 0,013 \text{ m}^3 \quad (5)$$

Rikkidioksidin tilavuusvirta 3 tunnin kokeelle:

$$V_t = \frac{V(\text{SO}_2) * 1000000 \text{ ml}}{3 \text{ h} * 60 \text{ min}} = \frac{0,013 \text{ m}^3 * 1000000 \text{ ml}}{3 \text{ h} 60 \text{ min}} = 71,3 \text{ ml/min} \quad (6)$$

Rikkihapon ainemäärä 25 % ylimäärällä:

$$n(H_2SO_4) = 1,25 * \left(\frac{n(CoOOH)}{2} \right) = 1,25 * \left(\frac{0,93 \text{ mol}}{2} \right) = 0,57 \text{ mol} \quad (7)$$

Rikkihapon massa:

$$m(H_2SO_4) = n(H_2SO_4) * M(H_2SO_4) = 0,57 \text{ mol} * 98,2 \frac{g}{mol} = 56,23 \text{ g} \quad (8)$$

Rikkihapon tilavuus:

$$V(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{\rho(H_2SO_4)} = \frac{56,22g}{1,84 \text{ g/cm}^3} = 30,6 \text{ ml} \quad (9)$$

NaOH laskut

Tarvittava NaOH:n ainemäärä:

$$n(NaOH) = 2 * n(SO_2) = 2 * 0,57 \text{ mol} = 1,15 \text{ mol} \quad (10)$$

Käytetyn NaOH-liuoksen konsentraatio:

$$c(NaOH) = \frac{V(NaOH)}{V(vesi)} * c(NaOH) = \frac{258 \text{ ml}}{2000 \text{ ml}} * 775 \frac{g}{L} = 100 \text{ g/l} \quad (11)$$

Kokeen 11 laskuja

Kokeen 11 kuivaksi laskettu rikaste, koe 11:

m_k = kuivan rikasteen massa

m_m = märän rikasteen massa

$$m_k = m_m * \left(\frac{m_m * \text{kosteus}\%}{100\%} \right) = 344g * \left(\frac{344g * 42,07\%}{100} \right) = 199,3 g \quad (12)$$

Koboltin määrä rikasteessa, koe 11:

$$m(\text{Co}) \frac{m_k * \text{Co}\%}{100\%} = \frac{199,3g * 42,7\%}{100} \% = 85,1 g \quad (13)$$

Loppuliuksen kobolttipitoisuus, koe 11:

V_l = liuoksen lopputilavuus

$c(\text{Co}_{ICP\ 2h})$ = ICP: ltä tulos näytteestä 2 h.

$$c(\text{Co}) = V_l * c(\text{Co}_{ICP}) = 1,1l * \left(\frac{76662,5mg}{1000ml} \right) = 84,33 g \quad (14)$$

Saanto liuokseen, koe 11:

α = saanto liuokseen, [%]

$$\alpha = \frac{c(\text{Co})}{m(\text{Co})} * 100\% = \frac{84,33g}{85,09g} * 100\% = 99,1 \% \quad (15)$$

Seuraavat laskuesimerkit ovat tehty kokeen 3 tuloksilla, koska kokeessa 11 ei muodostunut sakkaa.

Koboltin määrä loppusakassa esimerkki kokeesta 3:

$m_{\text{Co},\text{sakka}}$ = koboltti sakassa, [g]

$$m_{Co,sakka} = \frac{m(kuivaloppusakka)}{100\%} * Loppusakan analyysitulos \% = \frac{2,7g}{100} \% * 54,9 = 1,5 g \quad (16)$$

Saanto sakan kautta määritettynä esimerkki kokeesta 3:

$$\beta = \text{saanto loppusakkaan, [\%]}$$

$$\beta = 1 - \frac{m_{Co,sakka}}{m(Co)} * 100\% = 1 - \frac{1,5g}{31,98g} * 100\% = 95,4 \% \quad (17)$$

Rikkidioksidin kulutus, koe 11:

$$t_s = \text{syöttöaika, [min]}$$

$$m(SO_2) = V_t * t_s * 1000l * \left(\frac{1000 L}{22,4 \frac{mol}{L}} \right) * M(SO_2) = \frac{120 ml}{min} * 60min * \left(\frac{1000 L}{22,4 \frac{mol}{L}} \right) * \frac{64,1g}{mol} = 20,6 g \quad (18)$$

Kuluneen NaOH:n määrä, koe 11:

$$m(NaOH) 100 \frac{g}{l} - 95,75 \frac{g}{l} = 4,25 g/l \quad (19)$$

Todellinen rikkidioksidin kulutus, koe 11:

$$m(SO_2)_{tod.} = m(SO_2) - \left(\frac{kulunut NaOH}{M(NaOH)/2} \right) * M(SO_2) = 20,6g - \left(\frac{4,25g}{\left(\frac{39,99 \frac{g}{mol}}{2} \right)} \right) * \frac{64,1g}{mol} = 17,2g \quad (20)$$

Rikkidioksidin todellinen kulutus / kuiva sakka, koe 11:

$$\varepsilon = \text{syöttösuhde}, [gSO_2/g m_k]$$

$$\varepsilon = \frac{m(SO_2)_{tod}}{m_k} = \frac{17,2g}{199,3g} = 0,086 gSO_2/g m_k \quad (21)$$

Rikkihapon todellinen kulutus / kuiva sakka, koe 11:

$$\varepsilon = \text{syöttösuhde}, [gH_2SO_4/g m_k]$$

$$\varepsilon(H_2SO_4) = \frac{C_{\text{syötetty happo}} - C_{\text{loppuhappo}}}{(\text{kuivan rikasteen määrä})} = \frac{132,5 \frac{g}{L} - 52,7 \frac{g}{L}}{199,3 g} = 0,4 \frac{g H_2SO_4}{g m_k} \quad (22)$$

Rikkihapon todellinen kulutus / kuiva sakka, koe 11:

Kobolttitase sisään, koe 11:

$$\text{lähtösakan koboltti} = 85,1 g \quad (23)$$

Kobolttitase ulos, koe 11:

$$(\text{liuoksen koboltti} + \text{sakankoboltti}) = 84,34 g \quad (24)$$

TOTAL %, koe 11:

$$TOTAL = \frac{\text{kobolttitase ulos}}{\text{kobolttitase sisään}} = \frac{84,34g}{85,1g} * 100\% = 99,1\% \quad (25)$$

Koboltin määrä ajanhetkellä 10 min, koe 11:

$$c(Co_{10min}) = \frac{c(Co_{ICP 10min})}{1000ml} * V_l = \frac{19407,5}{1000ml} * 1,1l = 21,35 g \text{ ajanhetkellä } 10 \text{ min} \quad (26)$$

Saanto % ajanhetkellä 10 min, koe 11:

$$\gamma(10min) = \frac{c(Co_{10min})}{m(Co)} * 100 \% = 25,1 \% \text{ ajanhetkellä } 10 \text{ min} \quad (27)$$

Liuoksen väkevyys, koe 11:

$$C_{NiSO_4+Co} = 110 \frac{g}{l} + 84,34 \frac{g}{l} = 193,3 \text{ g/l} \quad (28)$$

Reaktorin tilavuus:

$$V_{reaktori} = viiveaika * V_t = 1,5 \text{ h} * 0,4 \frac{m^3}{h} = 0,6 \sim 1 \text{ m}^3 \quad (29)$$

Kokeiden 6-12 keskimääräiset syöttöarvot:

H₂SO₄-syöttö:

$$ka = \frac{0,4418+0,4638+0,52+0,356+0,3987}{5} = 0,44 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{g } m_k \quad (30)$$

SO₂-syöttö:

$$ka = \frac{0,0646+0,1136+0,1049+0,076+0,0862+0,08559}{6} = 0,088 \text{ g SO}_2/\text{g } m_k \quad (31)$$

Gibbsin energia

Esimerkki reaktioyhtälöstä (1):

$$G = \Delta G_{tuoteet} - \Delta G_{lähtöaineet}$$

$$G = \left(-1564 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-474 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-690 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-300 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-742 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) =$$

$$-306 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (32)$$